

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

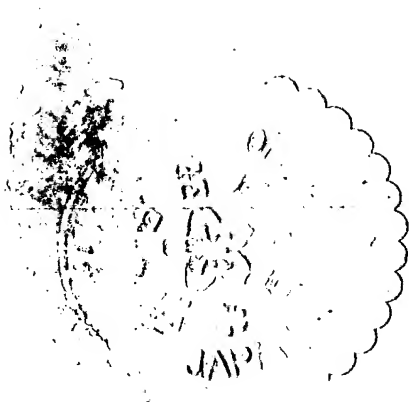
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 9 9 5 0 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 9 9 5 0 9]

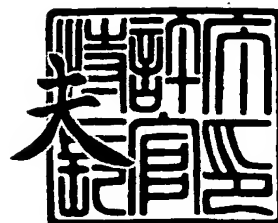
出 願 人 富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 3 年 9 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 A000204643

【提出日】 平成14年10月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 7/20

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 前野 裕

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 首藤 定伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 柿沼 明宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明支持体上に、イエロー発色カプラーを含む青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色カプラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層、およびシアン発色カプラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも 1 層有するハロゲン化銀カラー反転写真感光材料において、該写真感光材料が前記青感性、緑感性および赤感性ハロゲン化銀乳剤層に加えて、下記 (a) および (b) のインターイメージ効果付与層を各々少なくとも 1 層有し、該写真感光材料を下記表 1 の分光反射率分布を有する「肌色」光で露光後、現像処理した場合に該写真感

光材料で再現される「肌色」画像において、CIE Lab 表色系で表される明度 $L^* = 70$ における彩度 C^*_{70} と、明度 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} の比率 (C^*_{70} / C^*_{50}) が 0.7 以上であることを特徴とする、ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。

(a) 分光感度分布の重心波長が 500 nm 以上 560 nm 以下である短波緑感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

(b) 分光感度分布の重心波長が 580 nm 以上 700 nm 以下である赤感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

【表 1】

表 1: 肌色の分光反射率分布

波長 (nm)	肌色の分光反射率	波長 (nm)	肌色の分光反射率
400	0.1687	555	0.3022
405	0.1621	560	0.3041
410	0.1611	565	0.3056
415	0.1577	570	0.3103
420	0.1560	575	0.3095
425	0.1570	580	0.3136
430	0.1605	585	0.3272
435	0.1675	590	0.3450
440	0.1809	595	0.3630
445	0.1937	600	0.3841
450	0.2044	605	0.3970
455	0.2105	610	0.4106
460	0.2184	615	0.4187
465	0.2223	620	0.4273
470	0.2279	625	0.4398
475	0.2337	630	0.4458
480	0.2397	635	0.4548
485	0.2439	640	0.4615
490	0.2490	645	0.4755
495	0.2546	650	0.4796
500	0.2625	655	0.4858
505	0.2685	660	0.4913
510	0.2802	665	0.4988
515	0.2853	670	0.5041
520	0.2893	675	0.5034
525	0.2931	680	0.4991
530	0.2932	685	0.5043
535	0.2967	690	0.5072
540	0.2993	695	0.5163
545	0.2994	700	0.5189
550	0.2999		

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、色再現性が向上したカラー反転写真感光材料に関するものであり、

特に肌色再現性と色忠実再現性に優れ、被写体の明暗や露光のバラツキに対する色相変化が小さいカラー反転写真感光材料に関するものである。また、各種光源適性および光源の色温度依存性が向上したカラー反転写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

カラー反転写真感光材料において、その色再現性は重要な特性である。従来から、マスキングによる色材の副吸収の補正やインターイメージ効果の利用など、色再現性を向上させる種々の試みがなされている。

【0003】

特に「肌色」の再現性は、ファッション・ポートレート撮影などの分野において重要であり、改良が求められていた。

【0004】

しかし、人間の肌色の色再現においては、現実の肌色と、再現される好ましい肌色には差がある（例えば、通常の色では、現実よりも高彩度のほうが好まれるが、にきび等の欠点は目立たないことが好まれる）ため、実際の肌を忠実に再現することが必ずしも適切ではない。また、人間の目は、肌色に非常に敏感で、通常の色では気にならないような小さな色差を、肌色の場合には違いとして認識するため、非常に精密な色再現のコントロールが必要であるといった難しさがある。

【0005】

肌色の色再現性を改良する技術としては、例えば、インターイメージ効果制御手段を有し、相対彩度が高い赤色と相対彩度が実質的に低い黄赤色（肌色）を再現するカラー反転写真要素が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、この発明のカラー反転写真要素では、黄赤色（肌色）の相対彩度についてのみ規定しているが、肌色の色相については何ら言及していない。

【0006】

また、インターイメージ効果制御手段を有し、肌色と赤みがかった肌色について各々の彩度、色相を規定したカラー反転写真感光材料も開示されている（例え

ば、特許文献2参照)。しかしながら、この発明でも、明度が異なる肌色間の彩度比に関する規定は全くされておらず、肌色の改良に関して十分なものではなかった。この発明では、インターイメージ効果制御手段の一つとして、青、緑、赤の主感光層と分光感度分布が異なるインターイメージ効果付与層を設置してもよいとの記載はあるが、具体的な手段を開示するものではなく、まして、本発明の2種類インターイメージ効果付与層の有用性を開示するような記載は全くない。

【0007】

【特許文献1】

米国特許5,378,590号

【0008】

【特許文献2】

米国特許6,048,673号

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、色再現性が改良されたカラー反転写真感光材料を提供することにある、特に肌色再現性と色忠実再現性に優れ、被写体の明暗や露光のバラツキに対する色相変化が小さいカラー反転写真感光材料を提供することにある。また、各種光源適性および光源の色温度依存性が向上したカラー反転写真感光材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

【0011】

(1) 透明支持体上に、イエロー発色カップラーを含む青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色カップラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層、およびシアン発色カップラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも1層有するハロゲン化銀カラー反転写真感光材料において、該写真感光材料が前記青感性、緑感性および赤感性ハロゲン化銀乳剤層に加えて、下記(a)および(b)のインターイメージ効果付与層を各々少なくとも1層有し、該写真感光材料を下記表1の分

光分布を有する「肌色」光で露光後、現像処理した場合に該写真感光材料で再現される「肌色」画像において、CIE Lab表色系で表される明度 $L^* = 70$ における彩度 C^*_{70} と、明度 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} の比率(C^*_{70} / C^*_{50})が0.7以上であることを特徴とする、ハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。

【0012】

(a) 分光感度分布の重心波長が500 nm以上560 nm以下である短波緑感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

【0013】

(b) 分光感度分布の重心波長が580 nm以上700 nm以下である赤感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

【0014】

【表 2】

表 1: 肌色の分光反射率分布

波長 (nm)	肌色の分光反射率	波長 (nm)	肌色の分光反射率
400	0.1687	555	0.3022
405	0.1621	560	0.3041
410	0.1611	565	0.3056
415	0.1577	570	0.3103
420	0.1560	575	0.3095
425	0.1570	580	0.3136
430	0.1605	585	0.3272
435	0.1675	590	0.3450
440	0.1809	595	0.3630
445	0.1937	600	0.3841
450	0.2044	605	0.3970
455	0.2105	610	0.4106
460	0.2184	615	0.4187
465	0.2223	620	0.4273
470	0.2279	625	0.4398
475	0.2337	630	0.4458
480	0.2397	635	0.4548
485	0.2439	640	0.4615
490	0.2490	645	0.4755
495	0.2546	650	0.4796
500	0.2625	655	0.4858
505	0.2685	660	0.4913
510	0.2802	665	0.4988
515	0.2853	670	0.5041
520	0.2893	675	0.5034
525	0.2931	680	0.4991
530	0.2932	685	0.5043
535	0.2967	690	0.5072
540	0.2993	695	0.5163
545	0.2994	700	0.5189
550	0.2999		

【0015】

(2) 明度 $L^* = 20$ における彩度 C^*_{20} と、明度 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} の比率 (C^*_{20} / C^*_{50}) が 0.7 以上であることを特徴とする、

(1) に記載のハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。

【0016】

(3) 該写真感光材料で再現される「肌色」画像のCIE Lab表色系での色相角の標準偏差が、明度 $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において1.0以内であることを特徴とする、(1) または (2) 記載のハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。

【0017】

(4) 該写真感光材料を下記(表2)の「グレー」の分光反射率分布を有する光で露光した後に現像処理した場合に、該写真感光材料で再現される「グレー」画像のCIE Lab表色系での彩度 C^* 値が、明度 $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において0以上10以下であることを特徴とする、(1) ~ (3) のいずれか1項に記載のハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。

【0018】

【表 3】

表 2: グレーの分光反射率分布

波長 (nm)	グレーの分光反射率	波長 (nm)	グレーの分光反射率
400	0. 1719	555	0. 1966
405	0. 1824	560	0. 1967
410	0. 1868	565	0. 1970
415	0. 1887	570	0. 1973
420	0. 1896	575	0. 1977
425	0. 1906	580	0. 1982
430	0. 1914	585	0. 1984
435	0. 1927	590	0. 1983
440	0. 1937	595	0. 1983
445	0. 1948	600	0. 1979
450	0. 1949	605	0. 1974
455	0. 1948	610	0. 1970
460	0. 1948	615	0. 1965
465	0. 1943	620	0. 1961
470	0. 1944	625	0. 1953
475	0. 1943	630	0. 1949
480	0. 1940	635	0. 1943
485	0. 1938	640	0. 1937
490	0. 1940	645	0. 1929
495	0. 1941	650	0. 1924
500	0. 1946	655	0. 1919
505	0. 1947	660	0. 1914
510	0. 1949	665	0. 1908
515	0. 1950	670	0. 1904
520	0. 1954	675	0. 1898
525	0. 1958	680	0. 1893
530	0. 1959	685	0. 1886
535	0. 1961	690	0. 1882
540	0. 1964	695	0. 1878
545	0. 1965	700	0. 1874
550	0. 1964		

【0019】

(5) 該赤感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長が580nm以上630nm以下であり、かつ、該緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長が520nm以上560nm以下であることを特徴とする、(1)～(

4) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のハロゲン化銀カラー反転感光材料についてさらに詳細に説明する。本発明のカラー反転感光材料は、支持体上に、イエロー発色カップラーを含む青感性のハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色カップラーを含む緑感性のハロゲン化銀乳剤層、およびシアン発色カップラーを含む赤感性のハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも 1 層有し、さらに下記 (a) および (b) のインターイメージ効果付与層を各々少なくとも 1 層有する。

【0021】

(a) 分光感度分布の重心波長が 500 nm 以上 560 nm 以下である短波緑感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

【0022】

(b) 分光感度分布の重心波長が 580 nm 以上 700 nm 以下である赤感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

【0023】

本発明において、赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、本発明の短波緑感性ハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層（以下短波緑感性インターイメージ効果付与層と称する）、本発明の赤感性ハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層（以下赤感性インターイメージ効果付与層と称する）の分光感度分布の重心波長 λ_r 、 λ_g 、 λ_{ic} 、 λ_{ir} は、それぞれ以下の式より求められる。

【0024】

【数 1】

$$\lambda_r = \int_{550}^{650} \lambda \cdot S_r(\lambda) d\lambda / \int_{550}^{650} S_r(\lambda) d\lambda$$

$$\lambda_g = \int_{500}^{600} \lambda \cdot S_g(\lambda) d\lambda / \int_{500}^{600} S_g(\lambda) d\lambda$$

$$\lambda_{ic} = \int_{400}^{600} \lambda \cdot S_{ic}(\lambda) d\lambda / \int_{400}^{600} S_{ic}(\lambda) d\lambda$$

$$\lambda_{ir} = \int_{400}^{700} \lambda \cdot S_{ir}(\lambda) d\lambda / \int_{400}^{700} S_{ir}(\lambda) d\lambda$$

【0025】

ここで、 $S_n(\lambda)$ はそれぞれの感色性層の発色濃度 1.0 における分光感度分布であるが、感光性乳剤層が発色しない場合、 $S_n(\lambda)$ は該乳剤を用いて単一層を塗布した試料を銀現像し、この黒化銀濃度 0.2 を与えるスペクトル応答の結果から求めることができる。分光感度分布の重心波長は、多くの場合、当該乳剤に吸着した分光増感色素の J 会合体の吸収波長と対応しており、分光感度分布の最大値を与える波長と一致することが多い。

【0026】

本発明の感光材料はカラー反転処理される。具体的な処理方法は富士写真フイルム（株）プロセス CR-56 や以下に記載の「現像処理 A」が典型である。

【0027】

（現像処理 A）

評価にあたっては、市販のカラーリバーサルフイルム（富士写真フイルム製プロビア 100F）の未露光のものと完全に爆光したものを 1:1 の比率で、補充量がタンク容量の 4 倍になるまでランニング処理した後に使用する。（以下においてリットルを「L」、ミリリットルを「mL」と表記する。）

処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
第一現像	6 分	38℃	12 L	2200 mL / m ²
第一水洗	2 分	38℃	4 L	7500 mL / m ²
反 転	2 分	38℃	4 L	1100 mL / m ²
発色現像	6 分	38℃	12 L	2200 mL / m ²
前漂白	2 分	38℃	4 L	1100 mL / m ²

漂 白	6 分	38℃	12 L	220m L / m ²
定 着	4 分	38℃	8 L	1100m L / m ²
第二水洗	4 分	40℃	8 L	7500m L / m ²
最終リンス	1 分	25℃	2 L	1100m L / m ²

各処理液の組成は以下の通りであった。

【0028】

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー N, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・ 5 ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・ 5 ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸カリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル -3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
沃化カリウム	2.0 mg	—
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000m L	1000m L
p H	9.65	9.65

p Hは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0029】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー N, N, N-トリメチレンホスホン酸 ・ 5 ナトリウム塩	3.0 g	タンク液 に同じ
塩化第一スズ・ 2 水塩	1.0 g	
水酸化ナトリウム	8 g	

氷酢酸 15m L

水を加えて 1000m L

p H 6.00

p Hは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0030】

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロー-N, N, N-トリメチンホスホン酸 ・ 5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	25 g	25 g
臭化カリウム	1.0 g	—
沃化カリウム	50mg	—
水酸化ナトリウム	10.0 g	10.0 g
シトラジン酸	0.5 g	0.5 g
N-エチル-N- (β -メタンスルホンアミドエチル) - 3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・ 1水塩	9.0 g	9.0 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	0.6 g	0.7 g
水を加えて	1000m L	1000m L
p H	11.85	12.00

p Hは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

【0031】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	25 g	25 g
水を加えて	1000m L	1000m L
p H	6.30	6.10

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0032】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン 4 酢酸・2 ナトリウム塩・2 水塩	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸・Fe(III)・アンモニウム		
・2 水塩	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000m L	1000m L
pH	5.70	5.50

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

【0033】

〔定着液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	同上
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	同上
水を加えて	1000m L	同上
pH	6.60	

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

【0034】

〔安定液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		
(平均重合度 10)	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸 (平均分子量 2,000)	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000m L	1000m L
pH	7.0	7.0

ただし、カプラーを含有しない層の分光感度分布を測定する場合には、上記に記載の「現像処理A」の工程のうち、第一現像、第一水洗、定着、第二水洗だけ

を通した白黒現像処理で評価する。

【0035】

本発明のカラー反転写真感光材料は、シアン像が表す分光感度分布、即ちシアン発色カップラーを含む赤感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長が580nm以上630nm以下であることが好ましく、590nm以上620nm以下に存在することがより好ましい。また、マゼンタ像が表す分光感度分布、即ちマゼンタ発色カップラーを含む緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長は、520nm以上560nm以下が好ましく、530nm以上550nm以下がさらに好ましい。

【0036】

本発明のカラー反転写真感光材料は、前記の緑感性ハロゲン化銀乳剤層以外に、500nm以上560nm以下、好ましくは510nm以上540nm以下に分光感度分布の重心波長を有し、沃化銀を含有することによってインターイメージ効果を与えうるハロゲン化銀乳剤を含む短波緑感性インターイメージ効果付与層を少なくとも1層有する。本発明のカラー反転写真感光材料において、緑感性層の分光感度分布の重心波長と短波緑感性インターイメージ効果付与層の分光感度分布の重心波長は、それぞれ上述した範囲を満たし、かつ緑感性層の分光感度分布の重心波長は、短波緑感性インターイメージ効果付与層の分光感度分布の重心波長よりも大きいことが好ましい。該短波緑感性インターイメージ効果付与層に含まれるハロゲン化銀乳剤は、感光性であっても非感光性であっても良いが、沃化銀を1モル%以上含むハロゲン化銀であることが好ましく、沃化銀を5モル%以上含むハロゲン化銀であることがより好ましい。該短波緑感性インターイメージ効果付与層に含まれるハロゲン化銀乳剤は、沃化銀を1モル%以上含むハロゲン化銀であれば、他のハロゲン組成は特に制限はないが、沃化銀を5モル%以上含む沃臭化銀が好ましい。また、該短波緑感性インターイメージ効果付与層の銀の塗布量は、0.1～1.0g/m²であることが好ましく、0.2～0.7g/m²であることが更に好ましい。

【0037】

該短波緑感性インターイメージ効果付与層は、実質的にマゼンタ像形成を行わ

ないことが好ましい。マゼンタカップラーを含んでもよいが、その場合も緑感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるマゼンタカップラー全体の1/5モル%以下であることが好ましく、1/10モル%以下であることがより好ましい。

【0038】

本発明のカラー反転写真感光材料は、580nm以上700nm以下、好ましくは590nm以上670nm以下に分光感度分布の重心波長を有し、沃化銀を含有することによってインターイメージ効果を与えうるハロゲン化銀乳剤を含む赤感性インターイメージ効果付与層を少なくとも1層有する。本発明のカラー反転写真感光材料において、赤感性層の分光感度分布の重心波長と赤感性インターイメージ効果付与層の分光感度分布の重心波長は、それぞれ上述した範囲を満たし、かつ赤感性層の分光感度分布の重心波長が赤感性インターイメージ効果付与層の分光感度分布の重心波長よりも小さいことが好ましい。該赤感性インターイメージ効果付与層に含まれるハロゲン化銀乳剤は、感光性であっても非感光性であっても良いが、沃化銀を1モル%以上含むハロゲン化銀であることが好ましく、沃化銀を5モル%以上含むハロゲン化銀であることがより好ましい。該赤感性インターイメージ効果付与層に含まれるハロゲン化銀乳剤は、沃化銀を1モル%以上含むハロゲン化銀であれば、他のハロゲン組成は特に制限はないが、沃化銀を5モル%以上含む沃臭化銀が好ましい。また、該赤感性インターイメージ効果付与層の銀塗布量は、0.1～1.0g/m²であることが好ましく、0.2～0.7g/m²であることが更に好ましい。

【0039】

該赤感性インターイメージ効果付与層は、実質的にシアン像形成を行わないことが好ましい。シアンカップラーを含んでもよいが、その場合も赤感性ハロゲン化銀乳剤層に含まれるシアンカップラー全体の1/5モル%以下であることが好ましく、1/10モル%以下であることがより好ましい。

【0040】

該短波緑感性インターイメージ効果付与層および赤感性インターイメージ効果付与層は、任意の位置に配置することができるが、赤感性層に近く配置されることが好ましい。カラー反転写真感光材料において一般的な、支持体から最も遠い

位置に青感性層が配置され、次に緑感性層、支持体に最も近い位置に赤感性層が配置される構成の場合は、青感性層よりは支持体に近い位置に配置することが好ましく、緑感性層よりも支持体に近い位置に配置されることがさらに好ましく、赤感性層と支持体の間に配置されることがさらに好ましく、赤感性層、赤感性インターイメージ効果付与層、短波緑感性インターイメージ効果付与層、支持体の順に配置されることが最も好ましい。該短波緑感性インターイメージ効果付与層と支持体の間には、支持体に近い側から下塗り層／アンチハレーション層が設置されることが好ましい。

【0041】

該短波緑感性および赤感性インターイメージ効果付与層中および／または、該インターイメージ効果付与層と他の感色性層を隔てる中間層中には、競争化合物（画像形成カップラーと競争して発色現像薬酸化体と反応し、かつ色素画像を形成しない化合物）を併用することが好ましい。競争化合物としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ヒドラジン類、スルホンアミドフェノール類などの還元性化合物、または発色現像薬酸化体とカップリングするが実質的にカラー画像を形成しない化合物（例えばドイツ国特許1,155,675号、英国特許861,138号、米国特許3,876,428号、同3,912,513号の各明細書に開示されたような無呈色カップラー、あるいは特開平6-83002号公報に開示されたような生成色素が処理工程中に流出するカップラーなど）が挙げられる。競争化合物の添加量は感光材料1m²あたり0.01g～10gであり、好ましくは0.10g～5.0gである。

【0042】

本発明で用いた「肌色」および「グレー」の分光反射率は、それぞれ表1及び2に示したとおりである。「グレー」の分光反射率は、マンセルのN5色票の測定値を用いた。

【0043】

本発明において上記の分光反射率に、ISO昼光（D55）の分光分布を乗じて、それぞれの色の標準照明下での分光分布（相対分光輝度）を計算した。上記分光分布は、液晶パネルをストライプ状に並べて作成した強度変調型のマスクを

用い、各液晶セグメントの透過率を電氣的に制御することにより任意の分光分布を作り出す分光感光計装置を用いて発生させることができる。上記分光分布を発生させる分光感光計装置は、1990年日本写真学会年次大会 (Annual Meeting of SPSTJ '90) における榎本らによる報告を基に作製することができる。米国特許 6,048,673 号の Fig. 1 に、光学系を主体にした装置の原理図と液晶マスクの模式図が開示されている。光源には、輝度の高いキセノンアークランプを使用し、シリンドリカルレンズを用いた光学系により、回折格子の格子方向に長いスリット光を得る。透過型回折格子で分光された光は分散面で 400 nm ~ 700 nm の波長域を有するスペクトル面となる。このスペクトル面に 5 nm を 1 セグメントとした 60 個のセグメントからなる液晶パネルを置き、5 nm 毎に透過率を制御して目的の分光分布を得る。露光面には、混色されたスリット光が作られ、光学ウエッジを重ねた感材をこのスリット光と直交する方向に走査することにより露光がなされる。

【0044】

本発明の感光材料で再現される「肌色」および「グレー」の測定は、CIE (国際照明委員会) の 1931 年の会議における 2 度視野を採用した等色実験に基づく観測条件において行なわれた。また、CIE Lab 値の計算は、CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 均等知覚色空間の計算法を用いた。これらのより詳しい内容説明については例えば「新版色彩科学ハンドブック」東京大学出版会 (1980 年) の第 4 章等を参考にする事ができる。

【0045】

本発明において、「肌色」および「グレー」画像を評価するためには、「グレー」画像の CIE Lab 値で表される C^* 値が $L^* = 40$ において 0.5 以下になるように、補正する必要がある。例えば、市販の色補正フィルターを用いることで補正を行なうことができる。あるいは、米国特許 5,378,590 号公報に記載された方法のように、「グレー」画像の $L^* = 40$ における三刺激値 X , Y , Z を基準白色としてリスケールし、「肌色」および「グレー」画像の CIE Lab 値を再計算し評価することもできるが、露光時に補正する方が好ましい。

【0046】

本発明の感光材料で再現される「肌色」画像のCIE Lab値で表される $L^* = 70$ における彩度 C^*_{70} と、 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} の比率(C^*_{70} / C^*_{50})は0.7以上であるが、0.75以上であることが好ましく、0.8以上であることがさらに好ましい。この値が大きいほど、高明度の肌の彩度が高く、より美しい肌色再現が得られる。

【0047】

本発明の感光材料で再現される「肌色」画像のCIE Lab値で表される $L^* = 20$ における彩度 C^*_{20} と、 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} の比率(C^*_{20} / C^*_{50})が0.7以上であることが好ましいが、0.75以上であることがより好ましく、0.8以上であることがさらに好ましい。この値が大きいほど、低明度の肌の彩度低下が小さく、より美しい肌色再現が得られる。

【0048】

本発明の感光材料で再現される「肌色」画像のCIE Lab値で表される色相角の標準偏差の値は、 $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において1.0以内であることが好ましいが、0.6以内であることがより好ましく、0.4以内であることがさらに好ましい。この値が小さいほど、低明度から高明度の範囲にわたって肌の色相変化が小さく好ましい。

【0049】

本発明の感光材料で再現される「肌色」画像のCIE Lab値で表される C^* 値は、 $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において10以上35以下であることが好ましく、15以上30以下であることがさらに好ましい。

【0050】

本発明の感光材料で再現される「肌色」画像のCIE Lab値で表される色相角の値は、 $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において20度以上70度以内であることが好ましく、30度以上60度以内であることがさらに好ましい。

【0051】

本発明の感光材料で再現される「グレー」画像のCIE Lab値で表される C^* 値は $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において、0以上10以下であることが好まし

いが、0以上7以下がより好ましく、0以上5以下が更に好ましい。この値が小さいほど、低明度から高明度の範囲にわたってグレーの再現性に優れ好ましい。

【0052】

表1の分光反射率分布データから明らかなように、「肌色」は黄色味がかった赤色をしている。したがって、写真感光材料を「肌色」光で露光・現像処理した場合に再現される「肌色」画像は、「グレー」画像に対して、赤感色性層の感度が青・緑感色性層の感度よりも相対的に高く再現される。このことは、青・緑感色性層と赤感色性層間の双方向のインターイメージ効果を制御することが良好な肌色再現性に重要であることを示唆している。本発明は、短波緑（青・緑）感色性および赤感色性の2つのインターイメージ効果付与層を設置することにより、青・緑感色性層と赤感色性層間の双方向のインターイメージ効果を制御する技術を提供するものであり、この技術により優れた肌色再現性の実現を可能にした。

【0053】

本発明の感光材料は、支持体上に青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、および赤感性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層づつ有していれば良く、また支持体に遠い側からこの順になるよう塗設して構成することが好ましいが、これと異なる順序であってもよい。本発明では支持体に近い側から赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層の順に塗設する事が好ましく、また各感色性層は感度の異なる2層以上の感光性乳剤層を含むユニット構成であることが好ましく、特にそれぞれが支持体に近い側から低感度層、中感度層、高感度層の3つの感光性乳剤層からなる3層ユニット構成であることが好ましい。これらは、特公昭49-15495号公報、特開昭59-202464号公報などに記載されている。

【0054】

本発明の好ましい実施態様の一つとしては、支持体上に、下塗り層／アンチハレーション層／第1中間層／短波緑感性インターイメージ効果付与層／赤感性インターイメージ効果付与層／第2中間層／赤感性乳剤層ユニット（支持体に近い側から低感度赤感性層／中感度赤感性層／高感度赤感性層の3層からなる）／第3中間層／緑感性乳剤層ユニット（支持体に近い側から低感度緑感性層／中感度

緑感性層／高感度緑感性層の3層からなる)／第4中間層／イエローフィルター層／青感性乳剤層ユニット(支持体に近い側から低感度青感性層／中感度青感性層／高感度青感性層の3層からなる)／第1保護層／第2保護層の順に各層が塗布されている感光要素を挙げることができる。

【0055】

第1、第2、第3、第4中間層はそれぞれ1層であっても、また2層以上の構成であっても良い。第2中間層は更に2層以上に別れ、赤感層に直接隣接する層には黄色コロイド銀を含有することが好ましい。同様に、第3中間層も2層以上の構成であり、緑感層に直接隣接する層には黄色コロイド銀を含有することが好ましい。またイエローフィルター層と青感性乳剤層ユニットとの間に、更に第5中間層を有することも好ましい。

【0056】

該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号の各公報に記載されるようなカップラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0057】

また保護層が第1保護層～第3保護層の3層の構成をとることも好ましい。保護層が2層または3層である場合、第2保護層には平均球相当径 $0.10\mu\text{m}$ 以下の微粒子ハロゲン化銀を含有することが好ましく。該ハロゲン化銀は臭化銀または沃臭化銀が好ましい。

【0058】

平均球相当径とは、個々のハロゲン化銀粒子と同等の体積を有する球の直径の平均値である。

【0059】

本発明の写真感光材料には、前記の短波緑感性インターイメージ効果付与層、赤感性インターイメージ効果付与層に加えて、青感性インターイメージ効果付与層を、青、緑、赤感光性の主感光層に隣接もしくは近接して配置することもできる。青感性インターイメージ効果付与層は、イエローフィルター層と青感性乳剤

層ユニットとの間に設置することが好ましい。青感性インターイメージ効果付与層は、青感光性の主感光層の分光感度分布の重心波長が青感性インターイメージ効果付与層の分光感度分布の重心波長よりも大きい、短波青感性層であることが好ましい。

【0060】

本発明の感光材料は画像形成カプラーを含んでなる。画像形成カプラーとは芳香族第1級アミンカラー現像薬の酸化体をカップリングして画像形成色素を形成するカプラーを言い、一般的にはイエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーを併用しカラー画像を得る。

【0061】

本発明の画像形成カプラーは、該カプラーの発色色相と補色の関係にある光に感じる感光性乳剤層に添加して用いることが好ましい。即ち、イエローカプラーは青感性乳剤層、マゼンタカプラーは緑感性乳剤層、シアンカプラーは赤感性乳剤層に添加する。また陰影描写性を向上させるなどの目的で、このような補色の関係にないカプラーを混合して用いても良い（例えば緑感性乳剤層にシアンカプラーを併用するなど）。

【0062】

本発明の感光材料に使用する画像形成カプラーとして好ましいものとしては、以下に示すものが挙げられる。

【0063】

イエローカプラー；欧州特許502, 424A明細書の式(I) (II)で表されるカプラー；欧州特許513, 496A号明細書の式(1)、(2)で表されるカプラー（例えばY-28 (18頁)）；欧州特許568, 037A号明細書のクレーム1の式(I)で表されるカプラー；米国特許5, 066, 576号明細書のカラム1の45～55行の一般式(I)で表されるカプラー；特開平4-274425号公報の段落0008の一般式(I)で表されるカプラー；欧州特許498, 381A1号明細書の40頁のクレーム1に記載のカプラー（例えばD-35）；欧州特許447, 969A1号明細書の4頁の式(Y)で表されるカプラー（例えばY-1, Y-54）；米国特許4, 476, 219号明細書

のカラム 7 の 36 ~ 58 行の式 (I I) ~ (I V) で表されるカプラーなど。

【0064】

マゼンタカプラー；特開平 3-39737 号公報に記載のカプラー（例えば L-57, L-68, L-77）；欧州特許 456, 257A 号明細書に記載のカプラー（例えば A-4-6.3、A-4-73、A-4-75）；欧州特許 486, 965A 号明細書に記載のカプラー（例えば M-4, M-6, M-7）欧州特許 571, 959A 号明細書に記載のカプラー（例えば M-45）特開平 5-204106 号公報に記載のカプラー（例えば M-1）；特開平 4-362631 号公報に記載のカプラー（例えば M-22）特開平 11-119393 号公報に記載の一般式 (MC-1) で表されるカプラー（例えば CA-4, CA-7, CA-12, CA-15, CA-16, CA-18）など。

【0065】

シアンカプラー；特開平 4-204843 号公報に記載のカプラー（例えば CX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15）；特開平 4-43345 号公報に記載のカプラー（例えば C-7, 10, 34, 35 および (I-1)、(I-17)）；特開平 6-67385 号公報の請求項 1 の一般式 (Ia) または (Ib) で表されるカプラー；特開平 11-119393 号公報に記載の一般式 (PC-1) で表されるカプラー（例えば CB-1, CB-4, CB-5, CB-9, CB-34, CB-44, CB-49, CB-51）；特開平 11-119393 号公報に記載の一般式 (NC-1) で表されるカプラー（例えば CC-1, CC-17）など。

【0066】

これらカプラーは、種々の公知分散法により感光材料に導入でき、高沸点有機溶媒（必要に応じて低沸点溶媒を併用）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が好ましい。

【0067】

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第 2, 322, 027 号明細書などに記載されている。また、ポリマー分散法のひとつとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第 4, 19

9, 363号明細書、西独特許出願第(OLS) 2, 541, 274号、同2, 541, 230号、特公昭53-41091号公報及び欧州特許公開第029104号明細書などに記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散についてはPCT国際公開第WO88/00723号明細書に記載されている。

【0068】

前述の水中油滴分散法に用いることのできる高沸点溶媒としては、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、デシルフタレート、ビス(2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホン酸のエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)フェニルホスフェート)、安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチラウリルアミド、N, N, N, N-テトラキス(2-エチルヘキシル)イソフタル酸アミド)、アルコール類またはフェノール類(例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ビス(2-エチルヘキシル)、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルトシレート)、アニリン誘導体(例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)

、カルボン酸類（例えば、2-（2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ）酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ビス（2-エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）等が挙げられる。また、上記高沸点溶媒以外に、例えば特開平6-258803号公報に記載の化合物を高沸点溶媒として用いることも好ましい。

【0069】

カプラーに対して併用する高沸点有機溶媒の量の比は、質量比で0から2.0が好ましいが、より好ましくは0から1.0であり、特に0から0.4が好ましい。

【0070】

また補助溶媒としては沸点が30℃以上約160℃以下の有機溶剤（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド）を併用してもよい。

【0071】

カプラーの感光材料中の含有量は、イエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーそれぞれの合計質量として1m²あたり0.01g～10g、好ましくは1m²あたり0.1g～2gであり、同一乳剤層中ではハロゲン化銀1モルあたり1×10⁻³モル～1モルが適当であり、好ましくは2×10⁻³モル～3×10⁻¹モルである。

【0072】

感光性層が感度の異なる2層以上の感光性乳剤層からなるユニット構成である場合、ハロゲン化銀1モルあたりの本発明のカプラー含有量は最低感度層では2×10⁻³モル～2×10⁻¹モルが好ましく、高感度層では3×10⁻²モル～3×10⁻¹モルが好ましい。

【0073】

本発明の感光材料には、競争化合物（画像形成カプラーと競争して発色現像薬酸化体と反応し、かつ色素画像を形成しない化合物）を併用しても良い。競争化合物としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ヒドラジン類、スルホンアミ

ドフェノール類などの還元性化合物、または発色現像薬酸化体とカップリングするが実質的にカラー画像を形成しない化合物（例えばドイツ国特許 1, 155, 675 号明細書、英国特許 861, 138 号明細書、米国特許 3, 876, 428 号明細書、同 3, 912, 513 号明細書に開示されたような無呈色カプラー、あるいは特開平 6-83002 号公報に開示されたような生成色素が処理工程中に流出するカプラーなど）が挙げられる。

【0074】

また本発明の感光材料においては同一感色性の感光性ユニット中に非発色性の中間層を有しても良く、さらに該中間層には上記競争化合物として選択しうる化合物を含有させることが好ましい。

【0075】

本発明の感光材料には、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために米国特許 4, 411, 987 号明細書や、同 4, 435, 503 号明細書に記載されたホルムアルデヒドガスと反応して固定化できる化合物を感光材料中に含有することが好ましい。

【0076】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料において用いる乳剤は、好ましくはアスペクト比が 1.5 以上 100 以下の平板状ハロゲン化銀粒子を含有する。ここで平板状ハロゲン化銀粒子（「平板状粒子」ともいう）は、1 枚の双晶面か 2 枚以上の平行な双晶面を有するハロゲン化銀粒子の総称である。双晶面とは、(111) 面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの (111) 面のことをいう。この平板状粒子は、互いに平行な 2 つの主表面とこれらの主表面を連結する側面とから構成される。平板状粒子を主表面に対して上から見た時に、主表面が三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、三角形状のものは三角形の、六角形状のものは六角形の、円形状のものは円形状の互いに平行な主表面を有している。

【0077】

平板状粒子のアスペクト比とは、粒子直径を厚みで割った値をいう。粒子の厚みの測定は、参照用のラテックスとともに粒子の斜め方向から金属を蒸着し、そ

のシャドーの長さを電子顕微鏡写真上で測定し、ラテックスのシャドーの長さを参照にして計算することにより容易にできる。

【0078】

本発明における粒子直径とは、粒子の平行な主表面の投影面積と等しい面積を持つ円の直径である。

【0079】

粒子の投影面積は、電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。平板状粒子の直径としては $0.3 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平板状粒子の厚みとしては $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0080】

本発明において用いる平板状粒子は、それらの投影面積の和が、乳剤中の全ハロゲン化銀粒子の投影面積の和に対して好ましくは50%以上、特に好ましくは80%以上を占める。さらに、これらの一定面積を占める平板状粒子のアスペクト比は1.5以上100未満であることが好ましい。より好ましくは2以上20未満また、さらに好ましくは2以上8未満である。

【0081】

また単分散の平板状粒子を用いるとさらに好ましい結果が得られることがある。単分散の平板状粒子の構造および製造法は、例えば特開昭63-151618号公報などの記載に従うが、その形状を簡単に述べると、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の70%以上が、主表面における最少の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の比が、2以下である六角形であり、かつ、平行な2面を外表面として有する平板状ハロゲン化銀によって占められており、さらに、六角形平板状ハロゲン化銀粒子の粒子直径分布の変動係数〔その投影面積の円換算直径で表わされる粒子直径のバラツキ（標準偏差）を、平均粒子直径で割って100を乗じた値〕が20%以下の単分散性をもつものである。

【0082】

さらに本発明において用いる平板状粒子は転位線を有することがより好ましい。平板状粒子の転位は、たとえば前記J. F. Hamilton, Phot. S

c i. Eng. , 11、57、(1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan. 35、213、(1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この場合粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25 μm の厚さの粒子に対し、加速電圧200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位の位置を求めることができる。

【0083】

本発明において用いる平板状粒子の転位線の位置は、平板状粒子の長軸方向について、中心から辺までの長さの $x\%$ の距離から辺にかけて発生しているが、この x の値は好ましくは $10 \leq x < 100$ であり、より好ましくは $30 \leq x < 98$ でありさらに好ましくは $50 \leq x < 95$ である。この時この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。転位線の方法はおおよそ中心から辺に向う方向であるがしばしば蛇行している。

【0084】

本発明において用いる平板状粒子の転位線の数については10本以上の転位を含む粒子が50%(個数)以上存在することが好ましい。さらに好ましくは10本以上の転位線を含む粒子が80%(個数)以上、特に好ましくは20本以上の転位線を含む粒子が80%(個数)以上存在するものが良い。

【0085】

本発明において用いる平板状粒子の製法について述べる。本発明において用いる平板状粒子はクリーブ著「写真の理論と実際」(Cleave, Photography Theory and Practice (1930))、13頁;ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gut

uff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁、(1970年); 米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などの明細書に記載の方法を改良して調製できる。

【0086】

本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀および塩臭化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよい。好ましいハロゲン化銀は30モル%以下の沃化銀を含む沃臭化銀、もしくは沃塩臭化銀である。

【0087】

また本発明において用いるハロゲン化銀乳剤は粒子内のハロゲン化銀の分布に関して、多重構造を有していても良い。たとえば5重構造を有していてもよい。ここで構造とは、沃化銀の分布について構造をもっていることであり、各構造間で沃化銀含有率が1モル%以上、より好ましくは2モル%以上異なっていることを意味する。この沃化銀の分布についての構造は、基本的には粒子の調製工程の処方値から計算により求めることができる。各構造間の界面における沃化銀含有率の変化には、急激に変化する場合となだらかに変化する場合とがあり得る。これらの確認のためには、分析上の測定精度を考慮する必要があるが、通常、EPM A法(Electron Probe Micro Analyzer法)が有効である。乳剤粒子を互いに接触しないように分散させた試料を作成し、これに電子線を照射したときに放射されるX線を分析することにより、電子線を照射した極微小領域の元素分析を行うことができる。この時の測定は、電子線による試料損傷を防ぐために、低温に冷却して行うことが好ましい。同手法により平板粒子を主表面に垂直方向から見た場合の粒子内沃化銀分布が解析できるが、同試料を固め、ミクロトームで超薄切片にカットした試料を用いることにより、平板粒子の断面における粒子内沃化銀分布も解析することができる。

【0088】

粒子形成の核形成の工程においては、米国特許第4,713,320号および同第4,942,120号明細書に記載のメチオニン含有量の少ないゼラチンを

用いること、米国特許第4,914,014号明細書に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号公報に記載の短時間で核形成を行うことは、平板状粒子調製においてきわめて有効である。また、熟成工程においては、米国特許第5,254,453号明細書に記載の低濃度の塩基の存在下でおこなうこと、米国特許第5,013,641号明細書に記載の高いpHでおこなうことは、熟成工程において有効である場合がある。

【0089】

米国特許第5,147,771号、同第5,147,772号、同第5,147,773号、同第5,171,659号、同第5,210,013号ならびに同第5,252,453号の各明細書に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いた平板状粒子の形成法は、本発明に好ましく用いられる。

【0090】

アスペクト比が大きく、かつ単分散な平板状粒子を得る目的で、粒子形成中にゼラチンを追添加する場合がある。この時、使用するゼラチンは、特開平10-148897号及び特開平11-143002号公報に記載されている化学修飾ゼラチン、あるいは米国特許第4,713,320号および米国特許第4,942,120号明細書に記載のメチオニン含有量の少ないゼラチンが好ましい。特に前者の化学修飾ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基を化学修飾した際に新たにカルボキシル基を少なくとも2個以上導入されたことを特徴とするゼラチンであるが、コハク化ゼラチンまたはトリメリット化ゼラチンを用いるのが好ましい。該化学修飾ゼラチンは、成長工程前に添加することが好ましいが、さらに好ましくは核形成直後に添加する。添加量は、粒子形成中の全分散媒の質量に対して50%以上、好ましくは70%以上が良い。

【0091】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3,271,157号、同第3,531,286号、同第3,574,628号明細書、特開昭54-1019号、同54-158917号公報等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号公報等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-1443

19号公報に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とには含まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号公報に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)アンモニア、(g)チオシアネート等があげられる。特に好ましいハロゲン化銀溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また、用いられるハロゲン化銀溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい使用量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。いずれの溶剤を用いた場合でも、前述した様に第1シェル形成後に水洗工程を設ければ、基本的には溶剤を除くことが可能である。

【0092】

本発明において用いる平板状粒子の転位線は粒子内部に高沃化銀含有相を設けることにより導入される。

【0093】

高沃化銀相とは沃化銀を含むハロゲン化銀固溶体のことであり、この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀であることがより好ましく、特に沃化銀であることが好ましい。

【0094】

高沃化銀相を形成するハロゲン化銀の量は銀量にして、粒子全体の銀量の30モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10モル%以下である。高沃化銀相の外側に成長させる相は高沃化銀相の沃化銀含有率よりも低いことが必要であり、好ましい沃化銀含有率は0～12モル%さらに好ましくは0～6%、最も好ましくは0～3モル%である。

【0095】

高沃化銀相の形成の好ましい方法として、沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子を含む乳剤(以下「沃化銀微粒子乳剤」ともいう)を添加して形成する方法がある。これらの微粒子はあらかじめ調製した微粒子を用いることもできるし、より好ましくは調製直後の微粒子を用いることもできる。

【0096】

あらかじめ調製した微粒子を用いる場合についてまず説明する。この場合、あ

らかじめ調製した微粒子を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに好ましい方法として、沃化銀微粒子乳剤を添加して、その後に硝酸銀水溶液、または硝酸銀水溶液およびハロゲン水溶液を添加する方法がある。この場合、沃化銀微粒子乳剤に含まれる微粒子の溶解は硝酸銀水溶液の添加により促進される。沃化銀微粒子乳剤は急激に添加されることが好ましい。

【0097】

沃化銀微粒子乳剤の添加量は、すべての硝酸銀のモル量に対して0.5から10.0%が好ましく、特に1.0から2.5%が好ましい。

【0098】

沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するとは、好ましくは10分以内に必要とする全沃化銀微粒子乳剤を添加することをいう。より好ましくは、7分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化するが、上述したように短い方が好ましい。添加する時には、実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加を行なわない方が好ましい。添加時の系の温度は40℃以上90℃以下が好ましく、50℃以上80℃以下が特に好ましい。

【0099】

沃化銀微粒子乳剤に含まれる微粒子の組成は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第4,672,026号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物、さらに好ましくは β 体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、通常の水洗工程を経たものが好ましく用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第4,672,026号等に記載の方法で容易に形成し得る。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系のI⁻イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に特に制限はないが、粒子のサイズは0.1 μ m以下

、より好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以下が本発明には都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが、粒子サイズ分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで微粒子のサイズおよびサイズ分布は、微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく、透過法により観察して直接求める。粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるからである。粒子サイズは、観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径として定義する。粒子サイズの分布についても、この投影面積の等しい円直径を用いて求める。本発明において最も有効な微粒子は、粒子サイズが $0.06\mu\text{m}$ 以下 $0.02\mu\text{m}$ 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0100】

沃化銀微粒子乳剤には、上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第2,614,929号等に記載の通常の水洗を施し、またpH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤濃度および含有沃化銀濃度の調整が行われる。pHは5以上7以下が好ましい。pI値は、沃化銀の溶解度が最低になるpI値もしくはその値よりも高いpI値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量2万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また、上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤1kgあたりのゼラチン量は、好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは、20g以上80g以下である。乳剤1kgあたりの銀原子換算の銀量は、好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは、20g以上80g以下である。ゼラチン量および／または銀量は、沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【0101】

沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは、攪拌回転数は通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防ぐために、消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第5,275,929号の実施例等に記述されている消泡剤

が用いられる。調製直後の微粒子を用いる場合、ハロゲン化銀微粒子形成用の混合器についての詳細は、特開平10-43570号の記載を参考にできる。

【0102】

本発明のハロゲン化銀粒子は、粒子間での沃化銀含有率分布の変動係数が20%以下であることが好ましい。より好ましくは15%以下であり、特に好ましくは10%以下である。前記の変動係数が20%より大きい場合は、圧力を加えたときの感度の減少が大きくなってしまい好ましくない。個々の粒子の沃化銀含有率は、X線マイクロアナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することで測定できる。粒子間の沃化銀含有率分布の変動係数とは、少なくとも100個、より好ましくは200個、特に好ましくは300個以上の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差と平均沃化銀含有率を用いて、関係式（標準偏差／平均沃化銀含有率）×100＝変動係数で定義される値である。個々の粒子の沃化銀含量測定は、例えば欧州特許第147,868号明細書に記載されている。個々の粒子の沃化銀含量 Y_i （モル%）と各粒子の球相当径 X_i （ μm ）の間には、相関がある場合と無い場合があるが、相関が無いことが望ましい。

【0103】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、好ましくはハロゲン化銀粒子内部の少なくとも一部に正孔捕獲ゾーンを設けることが好ましい。本発明における正孔捕獲ゾーンとは、いわゆる正孔、例えば光励起によって生じた光電子と対で生じる正孔を捕獲する機能を有する領域のことを指す。このような正孔捕獲ゾーンを、本発明では意図的な還元増感によって設けたゾーンと定義する。

【0104】

本発明における意図的な還元増感とは、還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内の一部または全部に導入する操作を意味する。正孔捕獲性銀核とは現像活性の少ない小さな銀核を意味し、この銀核により感光過程での再結合ロスを防止し感度を高めることが可能となる。

【0105】

還元増感剤としては、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンお

よびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ~ 10^{-3} モルの範囲が適当である。還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし、粒子成長中に添加される。

【0106】

本発明において、好ましくは核形成および物理熟成終了後で且つ粒子成長を開始する直前に還元増感剤を添加することにより、正孔捕獲性銀核を形成する。しかし、粒子形成終了時以降に還元増感剤を添加して、粒子表面に正孔捕獲性銀核を導入することも可能である。

【0107】

粒子形成時に還元増感剤を添加すると、形成された銀核の一部は粒子内部にとどまり得るが、一部が滲み出すことにより粒子表面にも銀核を形成する。本発明においては、この滲み出した銀核も正孔捕獲性銀核として利用することもできる。

【0108】

本発明においては、正孔捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内部に形成するための、粒子形成途上の工程での意図的な還元増感は、一般式(I-1)または一般式(I-2)の化合物の存在下で行なうことが好ましい。

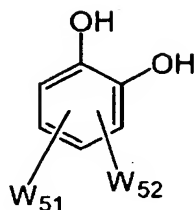
【0109】

ここで、粒子形成途上の工程には、最終的な脱塩を行った後の工程は含まれない。例えば、化学増感の工程等で銀塩水溶液や微粒子ハロゲン化銀等が添加されることにより、ハロゲン化銀粒子が結果的に成長する工程は排除される。

【0110】

【化 1】

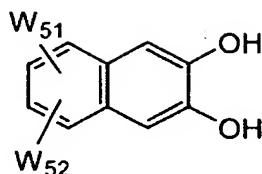
一般式 (I-1)



【0111】

【化 2】

一般式 (I-2)



【0112】

一般式 (I-1) および (I-2) において、W₅₁、W₅₂は各々独立にスルホ基または水素原子を表す。但し、W₅₁、W₅₂の少なくとも一方はスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、3, 5-ジスルホカテコールジナトリウム塩、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2, 3-ジヒドロキシー-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2, 3-ジヒドロキシー-6, 7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。好ましい添加量は、添加する系の温度、pBrおよびpH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類および濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類および濃度等により変化しうるが、一般にはハロゲン化銀1モル当たり0.0005モルから0.5モル、より好ましくは0.003モルから0.02モルが用いられる。

【0113】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、その調製工程中に銀に対する酸化剤を用いるこ

とができる。酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特に、ハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnOK_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0114】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0115】

本発明の好ましい酸化剤は、無機酸化物としてはオゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩；有機酸化剤としてはキノン類である。特に好ましくは、特開平2-191938号等に記載されているようなチオスルホン酸塩である。

【0116】

上記の銀に対する酸化剤の添加時期は、意図的な還元増感の開始前、還元増感中、還元増感終了直前または直後のいずれも可能であって、また数回に分けて添加してもよい。添加量は酸化剤の種類により異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ の添加量が好ましい。

【0117】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。しかし、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0118】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー；アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体；アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単重合体あるいは共重合体の如き、多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0119】

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0120】

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散を用いて保護コロイド分散液にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが、2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが、5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてはヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法は、硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0121】

本発明の乳剤調製時（例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前）には、目的に応じて金属イオンの塩を存在させるのが好ましい。粒子にドーピングする場合には粒子形成時に、また粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時には粒子形成後で且つ化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーピングする方法の他に、粒子のコア部のみ、あるいはシェル部だけにドーピングする方法も選べる。ドーパントとしては例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など、粒子形成時に溶解させることができる塩の形であればいずれも添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 K_2IrCl_6 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。錯塩のリガンドはハロ、アクア、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキシ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらの金属化合物を1種類のみ用いてもよいが、2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0122】

金属化合物は水、またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するために、ハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じて酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加してもよく、また粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 NaCl 、 KBr 、 K ）の水溶液に添加し、ハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し、粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0123】

米国特許第3, 772, 031号明細書に記載されているようなカルコゲン化合物を、乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te化合物以外に、シアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0124】

本発明において用いるハロゲン化銀粒子の場合、硫黄増感およびセレン増感等のカルコゲン増感、金増感およびパラジウム増感等の貴金属増感、並びに還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀写真乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることが好ましい。

【0125】

どの工程で化学増感するかによって、種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができる。

【0126】

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つは、カルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67~76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができる。また、リサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2, 642, 361号、同第3, 297, 446号、同第3, 772, 031号、同第3, 857, 711、同第3, 901, 714号、同第4, 266, 018号、および同第3, 904, 415号、並びに英国特許第1, 315, 755号の各明細書に記載されるように、pAg5~10、pH5~8および温度30~80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤

の複数の組み合わせを用いて行うことができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリックチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム 2 価塩または 4 価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここで R は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。X はハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0127】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物は、チオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0128】

本発明の乳剤において用いる金増感剤の好ましい量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当たり 1×10^{-3} から 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀 1 モル当たり 5×10^{-2} から 1×10^{-6} モルである。

【0129】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第 3,857,711 号、同第 4,266,018 号および同第 4,054,457 号の各明細書に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第 2,131,038 号、同第 3,

411, 914号、同第3, 554, 757号の各明細書、特開昭58-126526号公報および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0130】

本発明において用いる好ましい硫黄増感剤の量は、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} ~ 1×10^{-7} モルであり、さらに好ましいのは 1×10^{-5} ~ 5×10^{-7} モルである。

【0131】

本発明の乳剤に対する好ましい増感法としてセレン増感がある。本発明で用いられるセレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物は、これを添加し、高温（好ましくは40℃以上）で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号の各公報などに記載の化合物を用いることが好ましい。

【0132】

具体的な不安定セレン増感剤としては、例えばイソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-クロロ-2, 6-ジメトキシベンゾイル）セレニド）、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

【0133】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上述べたが、これらは限定的なものではない。写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえ、セレンが不安定である限り該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが、当業者には一般に理解されている。本発明におい

ては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【0134】

本発明で用いられる非不安定型セレン化合物としては、特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号公報に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては、例えば亜セレン酸、セレンシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレンイド、ジアリールジセレンイド、ジアルキルセレンイド、ジアルキルジセレンイド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

【0135】

これらのセレン増感剤は水、またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して、化学増感時に添加される。好ましくは、化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物との併用は好ましい。

【0136】

本発明に使用されるセレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-8} モル以上である。より好ましくは 1×10^{-7} モル以上であり、且つ 5×10^{-5} モル以下である。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は、好ましくは40℃以上であり、且つ80℃以下である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHについては、4から9までの広い範囲で本発明の効果が得られる。

【0137】

セレン増感は、硫黄増感もしくは貴金属増感またはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい。また本発明においては、好ましくはチオシアン酸塩を化学増感時にハロゲン化銀乳剤に添加する。チオシアン酸塩としては、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム等が用いられる。通常は、水溶液または水可溶性溶媒に溶解して添加される。添加量はハロゲン化銀

1モル当たり 1×10^{-5} モルから 1×10^{-2} モル、より好ましくは 5×10^{-5} モルから 5×10^{-3} モルである。

【0138】

本発明のハロゲン化銀乳剤には、適量のカルシウムイオン及び／あるいはマグネシウムイオンが含有されていることが好ましい。これにより、粒状が良化し画質が向上すると共に、保存性も良化する。前記の適量の範囲は、カルシウムについて400～2500 ppm及び／又はマグネシウムについて50～2500 ppmであるが、より好ましくはカルシウムが500～2000 ppmであり、マグネシウムは200～2000 ppmである。ここで、カルシウム400～2500 ppm及び／又はマグネシウム50～2500 ppmとは、カルシウム及びマグネシウムの少なくともいずれか一方が、規定される範囲内の濃度にあることをいう。カルシウムまたはマグネシウム含有量がこれらの値よりも高いと、カルシウム塩、マグネシウム塩またはゼラチン等があらかじめ保持していた無機塩が析出し、感光材料製造時に故障の原因となり好ましくない。ここで、カルシウムまたはマグネシウムの含有量とは、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウム塩、マグネシウム塩など、カルシウムまたはマグネシウムを含有する化合物全てについて、カルシウム原子またはマグネシウム原子に換算した質量で表され、乳剤の単位質量当たりの濃度で表される。

【0139】

本発明のハロゲン化銀平板乳剤中のカルシウム含有量の調整は、化学増感時にカルシウム塩を添加して行うことが好ましい。乳剤製造時に一般的に用いられるゼラチンは既にカルシウムを固形ゼラチンで100～4000 ppm含有しており、これにカルシウム塩を添加して上乗せして調整してもよいし、必要によりゼラチンを水洗法あるいはイオン交換法等の既知の方法に従って脱塩（脱カルシウム）を行った後、カルシウム塩で含有量を調整することもできる。カルシウム塩としては、硝酸カルシウム、塩化カルシウムが好ましく、硝酸カルシウムが最も好ましい。同様にマグネシウム含有量の調整も、乳剤製造時にマグネシウム塩を添加して行うことができる。マグネシウム塩としては硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウムが好ましく、硝酸マグネシウムが最も好ましい。

カルシウムまたはマグネシウムの定量法としては、ICP発光分光分析法により求めることができる。カルシウムとマグネシウムは単独でも、両者を混合して用いても良い。カルシウムを含有することがより好ましい。カルシウムまたはマグネシウムの添加はハロゲン化銀乳剤製造工程の任意の時期に行うことができるが、粒子形成後から分光増感、化学増感終了直後までの間が好ましく、増感色素添加後であることがより好ましい。さらに増感色素添加後で、かつ化学増感を施す前に添加することが特に好ましい。

【0140】

ハロゲン化銀乳剤のカブリを低減し、かつ保存時のカブリ増加を抑える目的で特に有用な化合物として、特開平4-16838号公報に記載されている水溶性基を有するメルカプトテトラゾール化合物が挙げられる。また、前記公開特許公報には、メルカプトテトラゾール化合物およびメルカプトチアジアゾール化合物を組み合わせ使用することで保存性を高めることが開示されている。

【0141】

本発明において用いる乳剤は、表面もしくは表面からの任意の位置を化学増感されていても良いが表面を化学増感することが好ましい。内部を化学増感する場合には特開昭63-264740号公報に記載の方法を参照することができる。

【0142】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類（例えば、ベンゾチアゾリウム塩）；ニトロイミダゾール類；ニトロベンズイミダゾール類；クロロベンズイミダゾール類；プロモベンズイミダゾール類；メルカプトチアゾール類；メルカプトベンゾチアゾール類；メルカプトベンズイミダゾール類；メルカプトチアジアゾール類；アミノトリアゾール類；ベンゾトリアゾール類；ニトロベンゾトリアゾール類；メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a

、7) チトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号明細書、特公昭52-28660号公報に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号公報に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶癖を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0143】

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮する上で好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0144】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素には、ケトメチレン構造を有す

る核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核の5~6員複素環核を適用することができる。

【0145】

これらの増感色素は単独で用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号の各明細書、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報に記載されている。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0146】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。最も普通には、化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号明細書に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めることも、特開昭58-113928号公報に記載されているように化学増感に先立って進めることも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた、米国特許第4, 225, 666号明細書に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号明細書に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のど

の時期であってもよい。添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。

【0147】

以下に、本発明の感光材料において用いられる平板状粒子以外のハロゲン化銀粒子について述べる。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約 30 モル%以下の沃化銀を含む、沃臭化銀、沃塩化銀、もしくは沃塩臭化銀である。特に好ましいのは約 1 モル%から約 10 モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0148】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような規則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀粒子は粒径が、約 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10 \mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、乳剤としては多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0149】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁、同No. 307105 (1989年11月)、863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964) に記載された方法を用いて調製することがで

きる。

【0150】

米国特許第3,574,628号、同3,655,394号および英国特許第1,413,748号の各明細書に記載された単分散乳剤も好ましい。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0151】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号公報に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア／シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0152】

米国特許第4,082,553号明細書に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀乳剤とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号明細書、特開昭59-214852号公報に記載されている。

【0153】

粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成する

ハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、 $0.01 \sim 0.75 \mu\text{m}$ 、特に $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でもよく、また、乳剤は多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン化銀粒子の質量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子サイズの $\pm 40\%$ 以内の粒子サイズを有するもの）であることが好ましい。

【0154】

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0155】

本発明の写真感光材料の製造方法では、通常、写真有用物質を写真用塗布液に添加する、すなわち、親水性コロイド液に添加するものである。本発明のハロゲン化銀写真乳剤、およびそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119（1989年）や同37038（1995年）、同40145（1997年）に記載されたものが使用できる。

【0156】

これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436,938A2号明細書の下記の箇所及び下記に引用の特許明細書に記載されている。

【0157】

項 目	該 当 箇 所
1) 層構成	第146頁34行目～第147頁25行目
2) 併用しうる	第147頁26行目～第148頁12行目

ハロゲン化銀乳剤

- 3) 併用しうる
イエローカプラー 第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目
- 4) 併用しうる
マゼンタカプラー 第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421, 453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
- 5) 併用しうる
シアンカプラー 第149頁29行目～33行目；欧州特許第432, 804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
- 6) ポリマーカプラー 第149頁34行目～38行目；欧州特許第435, 334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目
- 7) カラードカプラー 第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目
- 8) 併用しうる
機能性カプラー 第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435, 334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目
- 9) 防腐・防黴剤 第150頁25行目～28行目
- 10) ホルマリン 第149頁15行目～17行目
スカベンジャー
- 11) 併用し得る
その他の添加剤 第153頁38行目～47行目；欧州特許第421, 453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目
- 12) 分散方法 第150頁4行目～24行目
- 13) 支持体 第150頁32行目～34行目
- 14) 膜厚・膜物性 第150頁35行目～49行目
- 15) 発色現像工程 第150頁50行目～第151頁47行目
- 16) 脱銀工程 第151頁48行目～第152頁53行目
- 17) 自動現像機 第152頁54行目～第153頁2行目
- 18) 水洗・安定工程 第153頁3行目～37行目。

【0158】

本発明の感光材料は、透明磁気記録層を有する感光材料にも応用することができる。透明磁気記録層およびそれに付随する素材技術、並びにアドバンスド・フォト・システムに用いられる感光材料、その処理方法、および処理後の活用方法に関しては、米国特許第6,220,744号明細書のカラム18、39行目からカラム23、45行目に詳細に記載されている。

【0159】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、白黒現像した後、反転処理し、カラー現像を行う工程を含むカラー反転処理により処理されることを前提とした、カラー反転写真感光材料である。

【0160】

以下、本発明のカラー反転処理工程の全般について説明する。まず最初の工程である黒白現像（第1現像）について説明する。

【0161】

黒白現像液には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホネート）、3-ピラゾリドン類（たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール類）、アスコルビン酸及びその異性体や誘導体などを、単独もしくは組み合わせて用いることができる。好ましい現像主薬はヒドロキノンモノスルホン酸カリウムまたはヒドロキノンモノスルホン酸ナトリウムである。これらの現像主薬の添加量は、現像液1L当り $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol/L}$ 程度である。

【0162】

本発明の黒白現像液には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、 $0.01 \sim 1 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 。また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、 $0.01 \text{ mol/L} \sim 0.5 \text{ mol/L}$ である。その他、特開昭3-144446号公報の一般式(I)に記載のヒドロキシル

アミン類、糖類、 α -ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は0.1 mol/L以下である。

【0163】

本発明の黑白現像液のpHは8～12が好ましく、最も好ましくはpH9～11である。pHを維持するために各種緩衝剤を用いることができる。好ましい緩衝剤は、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリジン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。特に炭酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩の使用が上記pH領域をキープし、かつ、安価であるという点で好ましい。これらの緩衝剤は単独で使用しても良く、また、2種以上、併用使用しても良い。更に目的のpHを得るのに、酸及び／又はアルカリを添加しても良い。

【0164】

酸としては無機・有機の水溶性の酸を用いることができる。例えば、硫酸、硝酸、塩酸、酢酸、プロピオン酸、アスコルビン酸等である。また、アルカリとしては各種水酸化物、アンモニウム塩を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等をあげることができる。

【0165】

本発明に用いる黑白現像液には、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有するのが好ましい。例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号公報に記載のチオエーテル系化合物等が好ましい。これらの化合物の添加量は0.005～0.5モル/L程度が好ましい。

【0166】

その他、現像促進剤として各種4級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1級アミン類、N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン等をあげることができる。

【0167】

また本発明に用いる黒白現像液には溶解補助剤として、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、その他ポリエチレングリコール類やジエタノールアミン、トリエタノールアミンのようなアミン類を、増感剤として4級アンモニウム塩を、また各種界面活性剤、硬膜剤を使用することができる。

【0168】

本発明の黒白現像工程には現像カブリを防止する目的で種々のカブリ防止剤を添加してもよい。カブリ防止剤としては塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が好ましい。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、ヒドロキシアザインドリジンの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ環化合物、さらにチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することができる。これらのカブリ防止剤は、処理中にカラー反転感光材料中から溶出し、これらの現像液中に蓄積するものを含む。

【0169】

これらのうち、沃化物の添加濃度は $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル/L程度である。また臭化物もカブリ防止に好ましく、好ましい濃度は0.001モル/L～0.1モル/L、更に好ましくは0.01～0.05モル/L程度である。

【0170】

更に、本発明の黒白現像液には、膨潤抑制剤（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩）や、硬水軟化剤を含有させることができる。硬水軟化剤としては、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸、有機無機ホスホン酸等、各種構造のものをを用いることができる。以下に具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0171】

エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ3酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリローN, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N'-N'-テトラメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸。これらの硬水軟化剤は2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.1g~20g/L、より好ましくは、0.5g~10g/Lである。

【0172】

黑白現像の標準的处理時間は6分であり、該处理時間を適宜に変更することにより、増減感処理をすることができる。通常は2分~18分の間で处理時間を変更する。处理温度は20℃~50℃、好ましくは33℃~45℃である。黑白現像液の補充量は感光材料1m²当り100mL~5000mL、好ましくは200mL~2500mL程度である。

【0173】

本発明の処理においては、黑白現像の後に、必要に応じて水洗及び／又はリンス処理され、その後、反転処理工程にて処理され、引きつづき発色現像処理される。水洗又はリンス浴は1浴でも良いが、補充量を低減する目的で2タンク以上の多段向流方式を採用するのがより好ましい。ここで水洗は比較的多量の水を補充する方式に対し、リンスとは他の処理浴レベルにまで補充量を低減させた方式をいう。水洗水の補充量は感光材料1m²当り3L~20L程度が好ましい。又、リンス浴の補充量は50mL~2L、より好ましくは100mL~500mL程度であり、水洗工程に比べ使用水量が大幅に低減される。又、本発明のリンス浴には必要に応じて、酸化剤、キレート剤、緩衝剤、殺菌剤、蛍光増白剤等を添加することができる。

【0174】

続いて反転浴または光カブラセ工程に入る。反転浴には、化学かぶらせ剤として公知のかぶらし剤、すなわち第1スズイオン-有機リン酸錯塩（米国特許第3,617,282号明細書）、第1スズイオン有機ホスホノカルボン酸錯塩（特

公昭56-32616号公報)、第1スズイオン-アミノポリカルボン酸錯塩(米国特許第1,209,050号明細書)などの第1スズイオン錯塩、特開平11-109573号公報の一般式(II)または一般式(III)に記載のキレート剤の第1スズイオン錯塩、水素化ホウ素化合物(米国特許第2,984,567号明細書)、複素環アミンボラン化合物(英国特許第1,011,000号明細書)などのホウ素化合物などが用いられる。反転浴のpHは、かぶらし剤の種類によって酸性側からアルカリ性側まで広い範囲に亘っており、pH2~12、多くは2.5~10、特に3~9の範囲である。

【0175】

反転浴の錫(II)イオンの濃度は $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ である。また、反転浴は錫(II)キレートの溶解性を高めるために、プロピオン酸、酢酸、または特開平11-109572号公報の一般式(I)に記載のアルキレンジカルボン酸化合物を含有することが好ましい。更に、防菌剤として、ソルビン酸塩、米国特許第5,811,225号明細書に記載の4級アンモニウム化合物を含有することが好ましい。

【0176】

反転浴の時間は、10秒~3分、好ましくは20秒~2分であり、より好ましくは30秒~90秒である。また反転浴の温度は、第1現像、続くリンス又は水洗及びカラー現像のいずれかあるいはそれら各浴の温度範囲内が好ましく、一般に20~50℃、好ましくは33~45℃である。反転浴の補充量は、感光材料1m²当たり10~2000mL、好ましくは200~1500mLが適当である。

【0177】

反転浴の錫(II)キレートは、広いpH範囲にわたって効力を発揮するので、とくにpH緩衝剤を添加する必要はないが、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸、ホウ酸、硫酸、塩酸などの無機酸、炭酸アルカリ、カセイアルカリ、ほう砂、メタホウ酸カリなどのpH緩衝性付与のための酸、アルカリ、塩類を加えることを妨げない。また、必要によりアミノポリカルボン酸などの硬水軟化剤や硫酸ナトリウムのような膨潤抑制剤、p-アミノフェノールのような酸化防止剤を添加してもよい。

【0178】

反転浴で処理したのち、発色現像工程に入る。本発明のカラー現像処理に用いる発色現像液は、芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用される。p-フェニレンジアミン系化合物の代表例として3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(t-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの現像主薬は必要により、2種以上併用しても良い。好ましい添加量は0.005モル/L~0.1モル/L好ましくは0.01モル/L~0.05モル/L程度である。

【0179】

本発明のカラー現像液のpHは8~13の範囲が好ましく、より好ましくはpH10.0~12.5であり、特に好ましくは11.5~12.3である。このpHを維持するのに各種緩衝剤が用いられる。

【0180】

本発明に用いられるpH8.0以上に緩衝領域を有する緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、5-スルホサリチル酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリジン塩、N, Nジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、5-スルホサリチル酸塩は、溶解性、pH10.0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（ステインなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

【0181】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、5-スルホサリチル酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができ、好ましくはリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、5-スルホサリチル酸二カリウム、5-スルホサリチル酸二ナトリウムである。これらの緩衝剤は、単独で現像液に添加してもよいし、また二種以上を併用して添加してもよく、アルカリ剤又は酸により目的のpHに調整することができる。

【0182】

該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、（併用の場合には全体として）0.1モル/L以上であることが好ましく、特に0.1モル/L～0.4モル/Lであることが特に好ましい。

【0183】

また、本発明においては必要に応じて種々の現像促進剤を併用してもよい。また、現像促進剤としては、米国特許第2,648,604号、特公昭44-9503号、米国特許第3,171,247号の各明細書で代表される各種のピリジニウム化合物やその他のカチオニック化合物、フェノサフラニンのようなカチオン性色素、硝酸タリウムや硝酸カリウムの如き中性塩、特公昭44-9304号、米国特許第2,533,990号、同第2,531,832号、同第2,950,970号、同第2,577,127号の各明細書に記載のポリエチレングリコールやその誘導体、ポリチオエーテル類などのノニオン性化合物、米国特許第3,201,242号明細書に記載のチオエーテル系化合物を使用してもよい。

【0184】

また、必要に応じてベンジルアルコールやその溶剤であるジエチレングリコール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等を用いることができる。但し

、環境負荷や液の溶解性、タールの発生等を考慮すると、これらの使用は、極力少ない方が好ましい。

【0185】

また、黒白現像液と同様のハロゲン化銀溶剤を含有することもできる。例えば、チオシアン酸塩、2-メチルイミダゾール、特開昭57-63580号公報に記載のチオエーテル系化合物等が挙げられる。特に好ましくは、3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオールが好ましい。

【0186】

本発明のカラー現像工程において、現像カブリを防止する必要はないが、カラーフィルムを補充しながらランニングする場合に、液の組成と性能の恒常性を保つ目的で種々のカブリ防止剤を含有させてもよい。これら現像工程におけるカブリ防止剤としては塩化カリウム、塩化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ナトリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及び有機カブリ防止剤が好ましい。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、ヒドロキシアザインドリジンの如き含窒素ヘテロ環化合物及び1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾールの如きメルカプト置換ヘテロ環化合物、さらにチオサリチル酸の如きメルカプト置換の芳香族化合物を使用することができる。これらのカブリ防止剤は、処理中にカラー反転感光材料中から溶出し、これらの現像液中に蓄積するものを含む。

【0187】

本発明に係わる発色現像液には、各種保恒剤を用いることができる。代表的な保恒剤としては、ヒドロキシルアミン類と亜硫酸塩を用いることができ、好ましくは亜硫酸塩である。これらの添加量は0～0.1モル/L程度である。

【0188】

本発明に用いられるカラー現像液は、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオン

に替えて有機保恒剤を含有する場合がある。ここで有機保恒剤とは、カラー写真感光材料の処理液へ添加することで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。即ち、カラー現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でもヒドロキシルアミン誘導体（ヒドロキシルアミンを除く。）、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特公昭48-30496号、特開昭52-143020号、同63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開平1-97953号、同1-186939号、同1-186940号、同1-187557号、同2-306244号などの各明細書及び公報に開示されている。その他保恒剤として、特開昭57-44148号公報及び同57-53749号公報に記載の各種金属類、特開昭59-180588号公報に記載のサリチル酸類、特開昭63-239447号、特開昭63-128340号、特開平1-186939号や同1-187557号の各公報に記載されたようなアミン類、特開昭54-3532号公報に記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号公報に記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号明細書等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて用いても良い。特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミン類、N,N-ジエチルヒドロキシルアミンやN,N-ジ（スルホエチル）ヒドロキシルアミンのようなジアルキルヒドロキシルアミン、N,N-ビス（カルボキシメチル）ヒドラジンのようなヒドラジン誘導体（ヒドラジンを除く。）あるいはカテコール-3,5-ジスルホン酸ソーダに代表される芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

【0189】

これらの有機保恒剤の添加量は、好ましくは0.02モル/L~0.5モル/L、より好ましくは0.05モル/L~0.2モル/L程度であり、必要により2種以上併用しても良い。

【0190】

その他、本発明に係わる発色現像液は、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのような有機溶剤；色素形成カプラー；シトラジン酸、J酸、H酸のような競争カプラー；ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤；1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬；粘性付与剤；エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、N-ヒドロキシメチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸および、特開昭58-195845号公報に記載の化合物などに代表されるアミノポリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸、リサーチ・ディスクロージャーNo. 18170 (1979年5月) 記載の有機ホスホン酸、アミノトリズ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸などのアミノホスホン酸、特開昭52-102726号、同53-42730号、同54-121127号、同55-4024号、同55-4025号、同55-126241号、同55-65955号、同55-65956号の各公報、およびリサーチ・ディスクロージャー No. 18170号 (1979年5月) に記載のホスホノカルボン酸などのキレート剤を含有することができる。これらのキレート剤の添加量は0.05g/L~20g/L好ましくは0.1g~5g/L程度であり、必要により2種以上併用しても良い。又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸ポリアルキレンイミン等の各種界面活性剤を添加しても良い。

【0191】

本発明に適用されうる発色現像液の処理温度は好ましくは20~50℃、より好ましくは33~45℃である。処理時間は好ましくは20秒~10分、より好ましくは2分~6分である。補充量は活性を維持できる限り少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり100~3000mLが適当であり、好ましくは400mL

～2200mLである。

【0192】

発色現像を終えたカラー反転感光材料は、次いで脱銀処理される。脱銀工程は通常以下のような形の工程により行なわれる。

1. (発色現像)－調整－漂白－定着
2. (発色現像)－水洗－漂白－定着
3. (発色現像)－漂白－定着
4. (発色現像)－水洗－漂白－水洗－定着
5. (発色現像)－漂白－水洗－定着
6. (発色現像)－水洗－漂白定着
7. (発色現像)－調整－漂白定着
8. (発色現像)－漂白定着
9. (発色現像)－水洗－漂白－漂白定着
10. (発色現像)－漂白－漂白定着
11. (発色現像)－水洗－漂白－漂白定着－定着

上記工程の中でも、1、2、3、7が好ましい。

【0193】

上記の処理工程における補充方法は、従来のように、各浴の補充液を個々に該当する処理浴に補充してもよいし、工程9、10においては、漂白液のオーバーフロー液を漂白定着浴に導入し、漂白定着浴には定着液組成だけを補充してもよい。また、工程11においては、漂白液のオーバーフロー液を漂白定着液に導入し、定着液のオーバーフロー液を向流方式で漂白定着液に導入し、両者を漂白定着浴よりオーバーフローさせるような方法を行なってもよい。

【0194】

本発明の漂白浴もしくは漂白定着浴の漂白剤としては、現在最も一般に使用されているのは、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩である。これらのアミノポリカルボン酸及びその塩の代表例としては、

A-1 エチレンジアミンテトラ酢酸

A-2 エチレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩

- A-3 エチレンジアミンテトラ酢酸ジアンモニウム塩
- A-4 ジエチレントリアミンペンタ酢酸
- A-5 シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸
- A-6 シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸ジナトリウム塩
- A-7 イミノジ酢酸
- A-8 1, 3-ジアミノプロパンテトラ酢酸
- A-9 メチルイミノジ酢酸
- A-10 ヒドロキシエチルイミノジ酢酸
- A-11 グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸
- A-12 エチレンジアミンテトラプロピオン酸
- A-13 N-(2-カルボキシエチル)-イミノジ酢酸
- A-14 エチレンジアミンジプロピオン酸
- A-15 β -アラニンジ酢酸
- A-16 エチレンジアミンジマロン酸
- A-17 エチレンジアミンジコハク酸
- A-18 プロピレンジアミンジコハク酸

等を挙げることができる。

【0195】

アミノポリカルボン酸第2鉄錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄塩とアミノポリカルボン酸を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。更にアミノポリカルボン酸を1種類又は2種類以上使用してもよい。また、いずれの場合にも、アミノポリカルボン酸を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。

【0196】

また上記の第2鉄イオン錯体を含む漂白液又は漂白定着液には鉄以外のコバルト、銅等の金属イオン錯塩が入っていてもよい。

【0197】

これらの漂白剤の添加量は漂白能を有する浴1Lあたり0.02モル～0.5モル、好ましくは0.05モル～0.3モルである。

【0198】

本発明の漂白浴、漂白定着浴には、種々の漂白定着促進剤を添加することができる。このような漂白促進剤の例としては、例えば米国特許第3,893,858号明細書、英国特許第1,138,842号明細書、特開昭53-141623号公報に記載されている如き種々のメルカプト化合物、特開昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特開昭53-94927号公報に記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公昭49-26586号公報に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭55-26506号公報に記載されている如きジチオカルバミン酸塩類等が挙げられる。漂白促進剤のさらなる例には、無置換もしくは、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、(アルキル基、アセトキシアルキル基などの置換を有していてもよい)アミノ基などで置換されたアルキルメルカプト化合物を用いることができる。例えば、トリチオグリセリン、 α , α' -チオジプロピオン酸、 δ -メルカプト酪酸などをあげることができる。さらに米国特許第4,552,834号明細書に記載の化合物を使用することもできる。

【0199】

上記の分子中にメルカプト基またはジスルフィド結合を有する化合物、チアゾリジン誘導体またはイソチオ尿素誘導体を調整液または漂白液に含有せしめる際の添加量は処理する写真材料の種類、処理温度、目的とする処理に要する時間等によって相違するが、処理液1L当り $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-1}$ モルで適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

【0200】

本発明に用いられる漂白液には、漂白剤及び上記化合物の他に、臭化物、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム又は塩化物、例えば塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤を含むことができる。他に、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸塩、ほう酸、ほう砂、メタほう酸ナトリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウ

ム、亜燐酸、燐酸、燐酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸などのpH緩衝能を有する1種以上の無機酸、有機酸及びこれらの塩など通常漂白液に用いることが公知の添加剤を添加することができる。また漂白能を有する液のpHは、使用に際して4.0～8.0、特に5.0～7.0になることが好ましい。

【0201】

また漂白定着液中には定着剤としてチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムの如きチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物、チオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。さらに特開昭55-155354号に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。これら定着剤の量は定着能を有する浴1L当り0.1モル～3モル、好ましくは0.2モル～2モルである。

【0202】

本発明で定着液を使用する場合、その定着剤も公知の定着剤即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムの如きチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物、チオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。その定着剤の濃度は定着液1L当り0.1モル～3モル、好ましくは0.2モル～2モルである。

【0203】

定着能を有する液には、前述の添加剤以外に保恒剤として亜硫酸塩（例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム）、重亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸塩付加物（例えばアセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウム）などを含有させることができる。またスルフィン酸類（ベンゼンスルフィン酸等）やアスコルビン酸も有効な保恒剤である。

更に、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、防菌、防バイ剤、メタノール等の有機溶媒を含有させることができる。

【0204】

本発明における漂白液、定着液、漂白定着液等の補充量は、それぞれの処理浴の機能を満たすかぎり各々任意に設定できるが、好ましくは感光材料1m²当り30mL～2000mLである。更に好ましくは50mL～1000mLである。また、処理温度は好ましくは20℃～50℃、更に好ましくは33℃～45℃である。処理時間は10秒～10分、好ましくは20秒～6分である。

【0205】

定着又は漂白定着等の脱銀処理後、水洗及び／又は安定化処理をするのが一般的である。安定化液は一般に画像安定化剤を含有するが、画像安定化剤を含有しなくても良く、この場合安定化液と区別してリンス液（洗浄液）を呼ぶことがある。

【0206】

水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p.248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は2～15が好ましく、特に2～10が好ましい。

【0207】

多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この様な問題の解決策として、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌ

ール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0208】

更に、水洗水、安定化液またはリンス液には、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることができる。界面活性剤としてはポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤、多価アルコール型非イオン性界面活性剤、アルキルベンゼンスルホン酸塩型アニオン性界面活性剤、高級アルコール硫酸エステル塩型アニオン性界面活性剤、アルキルナフタレンスルホン酸塩型アニオン性界面活性剤、4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤、アミン塩型カチオン性界面活性剤、アミノ塩型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤が挙げられ、2種以上を併用して用いることもできる。また、米国特許第5,716,765号に記載のフッ素系界面活性剤またはシロキサン系界面活性剤を用いることもできる。

【0209】

ノニオン性界面活性剤の内、アルキルポリエチレンオキサイド類、アルキルフェノキシポリエチレンオキサイド類やアルキルフェノキシポリヒドロキシプロピレンオキサイド類のノニオン性界面活性剤が好ましく、特に好ましくは炭素数8~15のアルキル-ポリエチレンオキシド(5~12)アルコールである。

【0210】

また、界面活性剤の溶解性を向上させるために、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類の可溶化剤を含有することも好ましい。

【0211】

安定液またはリンス液には、重金属捕集用のキレート剤を含有させることが、液の安定性を向上し、汚れの発生を低減するうえで好ましい。キレート剤としては、前記の現像液及び漂白液に添加したのと同じ化合物を用いることができる。

【0212】

本発明の安定液またはリンス液は、菌の黴の発生を防止する目的で、防菌・防黴剤を添加することが好ましく、これらは市販のものを使用できる。更に、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤を加えることもできる。

【0213】

本発明の安定液またはリンス液、及び水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。処理温度、処理時間も、感材の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～4分である。更に、本発明の安定液またはリンス液は、水洗を行なうことなく、脱銀処理に引き続き直接安定液またはリンス液で処理する場合、汚れの防止効果が顕著に現れる。

【0214】

本発明の安定液またはリンス液の補充量は感材1m²当たり200～2000mLが好ましい。上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0215】

水洗水の使用量を低減するために、イオン交換、あるいは限外濾過を用いてもよく、とくに限外濾過を用いるのが好ましい。本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0216】

本発明の方法に係わる感光材料の処理において、安定化が水洗工程を経ることなく直接行われる場合、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号公報等に記載の公知の方法をいずれも用いることができる。

【0217】

その他、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸等のキレート剤、マグネシウムやビスマス化合物を用い

ることも好ましい態様である。

【0218】

水洗及び／又は安定化工程に続いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

【0219】

【実施例】

(実施例-1)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するがこれに限定されるものではない。

【0220】

試料101（本発明の感材）の作成

(i) トリアセチルセルロースフィルムの作成

トリアセチルセルロースを通常の溶液流延法により、ジクロロメタン／メタノール＝92／8（質量比）にトリアセチルセルロースを溶解（質量で13%）、可塑剤トリフェニルフォスフェートとビフェニルジフェニルフォスフェートを質量比2：1で、合計がトリアセチルセルロースに対して14%になるように添加したものをバンド法にて作成した。乾燥後の支持体の厚みは97 μ mであった。

【0221】

(ii) 下塗り層の内容

上記トリアセチルセルロースフィルムの両面に対して以下の下塗りを施した。数字は下塗り液1.0Lあたりに含まれる質量を表す。

【0222】

ゼラチン	10.0 g
サリチル酸	0.5 g

グリセリン 4.0 g
アセトン 700 mL
メタノール 200 mL
ジクロロメタン 80 mL
ホルムアルデヒド 0.1 mg
水を加えて 1.0 L。

【0223】

(iii)バック層の塗布

上記のように下塗りを施した支持体の片面に以下に示すバック層を塗布した。

【0224】

第1層 バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0） 1.00 g
ポリマーラテックス：P-2（平均粒径0.1 μ m） 0.13 g
ポリマーラテックス：P-3（平均粒径0.2 μ m） 0.23 g
紫外線吸収剤U-1 0.030 g
紫外線吸収剤U-2 0.010 g
紫外線吸収剤U-3 0.010 g
紫外線吸収剤U-4 0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-2 0.030 g
界面活性剤W-2 0.010 g
界面活性剤W-4 3.0mg。

【0225】

第2層 バインダー：酸処理ゼラチン（等電点9.0） 3.10 g
ポリマーラテックス：P-3（平均粒径0.2 μ m） 0.11 g
紫外線吸収剤U-1 0.030 g
紫外線吸収剤U-3 0.010 g
紫外線吸収剤U-4 0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-2 0.030 g
界面活性剤W-2 0.010 g
界面活性剤W-4 3.0mg

染料D-2	0.10 g
染料D-10	0.12 g
硫酸カリウム	0.25 g
塩化カルシウム	0.5m g
水酸化ナトリウム	0.03 g。

【0226】

第3層 バインダー: 酸処理ゼラチン (等電点9.0)	3.30 g
界面活性剤W-2	0.020 g
硫酸カリウム	0.30 g
水酸化ナトリウム	0.03 g。

【0227】

第4層 バインダー: 石灰処理ゼラチン (等電点5.4)	1.15 g
メタクリル酸とメチルメタクリレートの1:9の共重合体 (平均粒径2.0 μ m)	0.040 g
メタクリル酸とメチルメタクリレートの6:4の共重合体 (平均粒径2.0 μ m)	0.030 g
界面活性剤W-2	0.060 g
界面活性剤W-1	7.0m g
硬化剤H-1	0.23 g。

【0228】

(iv) 感光性乳剤層の塗布

バック層を塗布したのと反対側に、以下に示す感光性乳剤層を塗布し、試料101とした。数字は m^2 あたりの添加量を表す。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

以下に示したゼラチンは、分子量 (質量平均分子量) 10万~20万のものをを用いた。主な金属イオンの含有量は、カルシウム2500~3000 ppm、鉄1~7 ppm、ナトリウム1500~3000 ppmであった。

またカルシウム含有量が1000 ppm以下のゼラチンも併用した。

【0229】

各層は、含有せしめる有機化合物はゼラチンを含む乳化分散物（界面活性剤としてはW-2、W-3、W-4を使用した）として調製し、感光性乳剤、黄色コロイド銀もそれぞれゼラチン分散物として調製し、これらを混合して記載した添加量が得られるようにした塗布液を調製し、塗布に供した。Cpd-H、O、P、Q、染料D-1、2、3、5、6、8、9、10、H-1、P-3、F-1～9は水またはメタノール、ジメチルホルムアミド、エタノール、ジメチルアセトアミドなど適当な水混和性有機溶媒に溶解し、各層の塗布液に添加した。

【0230】

このように調整された各層のゼラチン濃度（ゼラチン固形分の質量／塗布液体積）は、2.5%～15.0%の範囲、また各塗布液のpHは、5.0～8.5の範囲、ハロゲン化銀乳剤を含む層の塗布液においては、pH6.0、温度40℃に調整したときのpAgの値は7.0～9.5の範囲であった。

【0231】

塗布後は、温度10℃～45℃の範囲に保った多段階の乾燥工程にて乾燥し試料を得た。

【0232】

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20 g
ゼラチン	2.20 g
化合物Cpd-B	0.010 g
紫外線吸収剤U-1	0.050 g
紫外線吸収剤U-3	0.020 g
紫外線吸収剤U-4	0.020 g
紫外線吸収剤U-5	0.010 g
紫外線吸収剤U-2	0.070 g
化合物Cpd-F	0.20 g
化合物Cpd-R	0.020 g
化合物Cpd-S	0.020 g
高沸点有機溶媒Oil-2	0.020 g

高沸点有機溶媒 Oil-6	0.020 g
高沸点有機溶媒 Oil-8	0.020 g
染料 D-4	1.0mg
染料 D-8	1.0mg
染料 E-1 の微結晶固体分散物	0.05 g。

【0233】

第2層: 中間層

ゼラチン	0.4 g
化合物 Cp d-F	0.050 g
高沸点有機溶媒 Oil-6	0.010 g。

【0234】

第3層: 短波緑感性インターイメージ付与層

乳剤 R	銀量	0.03 g
乳剤 S	銀量	0.05 g
乳剤 T	銀量	0.24 g
微粒子沃化銀 (平均球相当径 0.05 μ m)		
	銀量	0.005 g
ゼラチン		0.5 g
化合物 Cp d-M		0.030 g
高沸点有機溶媒 Oil-6		0.030 g
高沸点有機溶媒 Oil-7		5.0mg
染料 D-7		4.0mg。

【0235】

第4層: 赤感性インターイメージ効果付与層

乳剤 U	銀量	0.14 g
ゼラチン		0.25 g
化合物 Cp d-M		0.010 g
高沸点有機溶媒 Oil-6		0.010 g
高沸点有機溶媒 Oil-7		1.7mg。

【0236】

第5層：中間層

ゼラチン	1.50 g
化合物 C p d - M	0.10 g
化合物 C p d - F	0.030 g
化合物 C p d - D	0.010 g
化合物 C p d - K	3.0m g
紫外線吸収剤 U - 6	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 6	0.10 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 4	0.010 g。

【0237】

第6層：低感度赤感性乳剤層

乳剤 A	銀量	0.05 g
乳剤 B	銀量	0.40 g
乳剤 C	銀量	0.15 g
黄色コロイド銀	銀量	0.1m g
ゼラチン		0.60 g
カプラー C - 1		0.11 g
カプラー C - 2		7.0m g
紫外線吸収剤 U - 2		3.0m g
化合物 C p d - D		1.0m g
化合物 C p d - J		2.0m g
高沸点有機溶媒 O i l - 5		0.050 g
高沸点有機溶媒 O i l - 10		0.010 g。

【0238】

第7層：中感度赤感性乳剤層

乳剤 C	銀量	0.12 g
乳剤 D	銀量	0.12 g

内部を被らせた臭化銀乳剤（平均球相当径 0.11 μ m 立方体粒子）

	銀量	0.01 g
ゼラチン		0.60 g
カプラー C-1		0.16 g
カプラー C-2		7.0mg
化合物 Cp d-D		1.5mg
高沸点有機溶媒 Oil-5		0.050 g
高沸点有機溶媒 Oil-10		0.010 g
化合物 Cp d-T		2.0mg。

【0239】

第8層：高感度赤感性乳剤層

乳剤 E	銀量	0.32 g
乳剤 F	銀量	0.14 g

微粒子沃臭化銀（沃化銀含有率0.1モル%、平均球相当径 0.05 μ m）

ゼラチン	1.50 g
カプラー C-1	0.75 g
カプラー C-2	0.025 g
カプラー C-3	0.020 g
紫外線吸収剤 U-1	0.010 g
高沸点有機溶媒 Oil-5	0.25 g
高沸点有機溶媒 Oil-9	0.05 g
高沸点有機溶媒 Oil-10	0.10 g
化合物 Cp d-D	5.0mg
化合物 Cp d-L	1.0mg
化合物 Cp d-T	0.020 g
添加物 P-1	0.010 g
添加物 P-3	0.030 g。

【0240】

第9層：中間層

ゼラチン	0.50 g
添加物 P-2	0.10 g
染料 D-5	0.020 g
染料 D-9	6.0m g
化合物 C p d-I	0.020 g
化合物 C p d-O	3.0m g
化合物 C p d-P	5.0m g
高沸点有機溶媒 O i l-6	0.050 g。

【0241】

第10層: 中間層

黄色コロイド銀	銀量	3.0m g
ゼラチン		1.00 g
添加物 P-2		0.05 g
化合物 C p d-A		0.050 g
化合物 C p d-D		0.030 g
化合物 C p d-M		0.10 g
高沸点有機溶媒 O i l-3		0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l-6		0.10 g。

【0242】

第11層: 低感度緑感性乳剤層

乳剤 G	銀量	0.07 g
乳剤 H	銀量	0.31 g
乳剤 I	銀量	0.31 g
ゼラチン		1.00 g
カプラー C-4		0.013 g
カプラー C-5		0.080 g
カプラー C-10		0.020g
化合物 C p d-B		0.012 g
化合物 C p d-G		3.0m g

化合物 C p d - K	2.4m g
高沸点有機溶媒 O i l - 2	0.024 g
高沸点有機溶媒 O i l - 5	0.024 g
添加剤 P - 1	5.0m g。

【0243】

第12層: 中感度緑感性乳剤層

乳剤 I	銀量	0.15 g
乳剤 J	銀量	0.28 g
ゼラチン		0.70 g
カプラー C - 4		0.20 g
カプラー C - 5		0.10 g
カプラー C - 6		0.010 g
カプラー C - 10		0.010 g
化合物 C p d - B		0.030 g
化合物 C p d - U		9.0m g
高沸点有機溶媒 O i l - 2		0.015 g
高沸点有機溶媒 O i l - 5		0.030 g
添加剤 P - 1		0.010 g。

【0244】

第13層: 高感度緑感性乳剤層

乳剤 K	銀量	0.30 g
内部を被らせた臭化銀乳剤 (平均球相当径 0.11 μ m 立方体)		
	銀量	3.0m g
ゼラチン		1.20 g
カプラー C - 4		0.33 g
カプラー C - 5		0.20 g
カプラー C - 7		0.10 g
化合物 C p d - B		0.030 g
化合物 C p d - U		0.030 g

添加剤 P-1 0.10 g。

【0245】

第14層: イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	2.0mg
ゼラチン		1.0g
化合物 Cp d-C		0.010g
化合物 Cp d-M		0.020g
高沸点有機溶媒 Oil-1		0.020g
高沸点有機溶媒 Oil-6		0.020g
染料 E-2 の微結晶固体分散物		0.25g。

【0246】

第15層: 低感度青感性乳剤層

乳剤 L	銀量	0.07g
乳剤 M	銀量	0.05g
乳剤 N	銀量	0.09g
ゼラチン		0.80g
カプラー C-8		0.050g
カプラー C-10		0.50g
化合物 Cp d-B		0.020g
化合物 Cp d-I		10.0mg
化合物 Cp d-K		1.5mg
紫外線吸収剤 U-5		0.015g
添加剤 P-1		0.020g。

【0247】

第16層: 中感度青感性乳剤層

乳剤 N	銀量	0.08g
乳剤 O	銀量	0.08g
ゼラチン		0.65g
カプラー C-8		0.050g

カプラー C-10	0.30 g
化合物 C p d-B	0.010 g
化合物 C p d-E	0.020 g
化合物 C p d-N	2.0m g
紫外線吸収剤 U-5	0.015 g
添加剤 P-1	0.020 g

第17層: 高感度青感性乳剤層

乳剤 P	銀量	0.20 g
乳剤 Q	銀量	0.19 g
ゼラチン		2.00 g
カプラー C-8		0.10 g
カプラー C-10		1.10 g
カプラー C-3		0.010g
高沸点有機溶媒 O i l-5		0.020 g
化合物 C p d-B		0.060 g
化合物 C p d-D		3.0m g
化合物 C p d-E		0.020 g
化合物 C p d-F		0.020 g
化合物 C p d-N		5.0m g
紫外線吸収剤 U-5		0.060 g
添加剤 P-1		0.010 g。

【0248】

第18層: 第1保護層

ゼラチン	0.70 g
紫外線吸収剤 U-1	0.020 g
紫外線吸収剤 U-5	0.030 g
紫外線吸収剤 U-2	0.10 g
化合物 C p d-B	0.030 g
化合物 C p d-O	5.0m g

化合物 C p d - A	0.030 g
化合物 C p d - H	0.20 g
染料 D - 1	8.0 m g
染料 D - 2	0.010 g
染料 D - 3	0.010 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3	0.040 g。

【0249】

第19層：第2保護層

コロイド銀	銀量	2.5 m g.
微粒子沃臭化銀乳剤（平均球相当径 $0.06\mu\text{m}$ 、沃化銀含有率 1モル%）		
	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.80 g
紫外線吸収剤 U - 2		0.030 g
紫外線吸収剤 U - 5		0.030 g
高沸点有機溶媒 O i l - 3		0.010 g。

【0250】

第20層：第3保護層

ゼラチン	1.00 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）	0.10 g
メチルメタクリレートとメタクリル酸の6：4の共重合体 （平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）	0.15 g
シリコンオイル S O - 1	0.20 g
界面活性剤 W - 1	0.020 g
界面活性剤 W - 2	0.040 g

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤 F - 1 ~ F - 9 を添加した。
さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H - 1 及び塗布用、乳化用界面活性剤 W - 2、W - 3、W - 4 を添加した。

【0251】

更に防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

【0252】

以上のように作成した試料101の乾燥状態での塗布膜厚は25.3 μm 、温度25℃で蒸留水で膨潤させた場合の膨潤率は、1.88倍であった。

【0253】

【表4】

表 3. ハロゲン化銀乳剤の構成

乳剤	特 徴	球相当 平均粒径 (μm)	変動係数 (%)	平均活性化銀 含有率 (モル%)	ハロゲン化銀 粒子のハロゲン 組成構造	粒子表面の 活化銀含有率 (モル%)	試料101に用いた沃臭化銀乳剤				
							①	②	③	④	⑤
A	単分散14面体粒子	0.18	10	3.5	3重構造	2.5	○	○			
B	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比3.0	0.30	10	4.5	4重構造	2.5			○		○
C	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比3.0	0.32	11	4.6	4重構造	2.5		○		○	○
D	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比6.0	0.40	21	2.0	3重構造	2.0		○		○	○
E	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比6.0	0.48	12	2.0	3重構造	1.3		○			
F	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比8.0	0.60	12	1.6	3重構造	0.6		○	○		○
G	単分散立方体粒子	0.14	9	4.5	4重構造	0.3	○		○	○	
H	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比4.0	0.30	12	3.5	4重構造	1.5			○		○
I	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比4.0	0.35	12	3.5	4重構造	1.5	○	○		○	○
J	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比7.0	0.40	21	2.5	4重構造	2.2	○	○		○	○
K	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比8.5	0.55	13	1.7	3重構造	1.3	○	○	○		○
L	単分散14面体粒子	0.30	9	4.5	3重構造	2.5			○		○
M	単分散14面体粒子	0.30	9	4.5	3重構造	2.5		○		○	
N	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比3.0	0.35	13	4.5	5重構造	2.5	○	○	○		
O	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比5.0	0.45	9	2.5	4重構造	1.0		○	○	○	○

【0254】

【表 5】

表 4. 表 3 の続き

乳剤	特 徴	球相当 平均粒径 (μm)	変動係数 (%)	平均沃化銀 含有率 (モル%)	ハロゲン化銀 粒子のハロゲン 組成構造	粒子表面の 沃化銀含有率 (モル%)	その他の特徴				
							①	②	③	④	⑤
R	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比 5.0	0.90	12	8.0	4重構造	3.0	○	○			○
S	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0.70	13	12.5	4重構造	3.0		○	○		○
T	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0.50	13	12.0	4重構造	3.2		○	○		○
U	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比 3.0	0.36	15	12.0	4重構造	3.5		○	○		○
V	単分散(111)平板状粒子 平均アスペクト比 4.0	0.45	13	10.5	4重構造	2.8		○			○

(その他の特徴)

①: 粒子形成中に還元増感剤を添加した。

②: 後熟薬品としてセレン増感剤を使用した。

③: 粒子形成中にロジウム塩を添加した。

④: 後熟した後に、その時点での乳剤粒子に対し銀モル比で10%の硝酸銀およびそれと等モルの臭化カリウムを添加してシェール付けた。

⑤: 1粒子当たり平均10本以上の転位線が存在することを透過型電子顕微鏡で観察した。

なお、全ての感光性乳剤は、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、塩化金酸ナトリウムを用いて後熟した。

また粒子形成中にイリジウム塩を適宜添加した。

また、乳剤B, C, E, H, J, N, Q, R, S, Tには、乳剤調製時にゼラチンのアミノ基の一部をフタル酸アミドとした化学修飾ゼラチンを添加した。

注記: 試料105に使用するハロゲン化銀乳剤A'~K'は上記表A~Kと同じ特徴である。

【0255】

【表 6】

表 5. 乳剤A~V、A'~E'の分光増感

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol あたりの添加量(g)	増感色素添加時期
A	S-1	0.01	後熟した後
	S-2	0.20	後熟する前
	S-3	0.02	後熟する前
	S-8	0.08	後熟する前
	S-13	0.01	後熟する前
B	S-2	0.20	後熟する前
	S-8	0.08	後熟する前
	S-13	0.05	後熟する前
	S-14	0.01	後熟する前
C	S-2	0.20	後熟する前
	S-8	0.08	後熟する前
	S-13	0.20	後熟する前
D	S-2	0.20	後熟した後
	S-3	0.05	後熟した後
	S-8	0.08	後熟する前
	S-13	0.25	後熟する前
E	S-1	0.01	後熟する前
	S-2	0.25	後熟する前
	S-8	0.05	後熟する前
	S-13	0.25	後熟した後

【0256】

【表 7】

表 6. 表5つづき

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀 1mol あたりの添加量(g)	増感色素添加時期
F	S-2	0.25	後熟する前
	S-3	0.02	後熟する前
	S-8	0.05	後熟する前
G	S-4	0.33	後熟した後
	S-5	0.01	後熟した後
	S-12	0.10	後熟した後
H	S-4	0.25	後熟する前
	S-5	0.01	後熟した後
	S-9	0.02	後熟する前
	S-14	0.02	後熟した後
I	S-4	0.3	後熟する前
	S-9	0.2	後熟する前
	S-12	0.1	後熟する前
J	S-4	0.35	後熟する前
	S-5	0.05	後熟した後
	S-12	0.1	後熟する前
K	S-4	0.3	後熟する前
	S-9	0.05	後熟する前
	S-12	0.1	後熟する前
	S-14	0.02	後熟する前
L、M	S-6	0.1	後熟した後
	S-10	0.2	後熟した後
	S-11	0.05	後熟した後
N	S-6	0.05	後熟した後
	S-7	0.05	後熟した後
	S-10	0.25	後熟した後
	S-11	0.05	後熟した後

【0257】

【表 8】

表 7. 表5のつづき

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol あたりの添加量(g)	増感色素添加時期
O	S-10	0.4	後熟した後
	S-11	0.15	後熟した後
P	S-6	0.05	後熟した後
	S-7	0.05	後熟した後
	S-10	0.3	後熟する前
	S-11	0.1	後熟する前
Q	S-6	0.05	後熟する前
	S-7	0.05	後熟する前
	S-10	0.2	後熟する前
	S-11	0.25	後熟する前
R	S-15	0.35	後熟した後
	S-4	0.15	後熟した後
S	S-15	0.30	後熟した後
	S-4	0.20	後熟した後
	S-10	0.05	後熟する前
T	S-15	0.40	後熟する前
	S-4	0.25	後熟する前
	S-10	0.06	後熟する前
U	S-2	0.50	後熟する前
	S-13	0.01	後熟する前
V	S-6	0.05	後熟する前
	S-10	0.30	後熟する前

【0258】

【表 9】

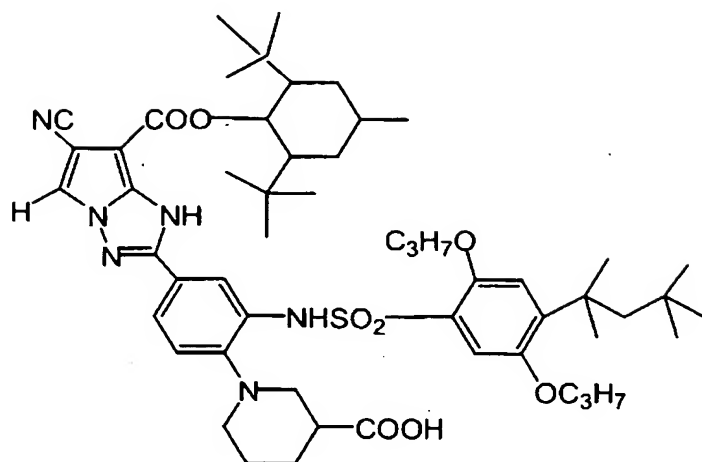
表 8 表5のつづき

乳剤	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol あたりの添加量(g)	増感色素添加時期
A'	S-1	0.01	後熟した後
	S-2	0.27	後熟する前
	S-3	0.02	後熟する前
	S-8	0.01	後熟する前
	S-13	0.01	後熟する前
B'	S-2	0.27	後熟する前
	S-8	0.01	後熟する前
	S-13	0.05	後熟する前
	S-14	0.01	後熟する前
C'	S-2	0.27	後熟する前
	S-8	0.01	後熟する前
	S-13	0.20	後熟する前
D'	S-2	0.27	後熟した後
	S-3	0.05	後熟した後
	S-8	0.01	後熟する前
	S-13	0.25	後熟する前
E'	S-1	0.01	後熟する前
	S-2	0.30	後熟する前
	S-8	0.00	後熟する前
	S-13	0.25	後熟した後
F'	S-2	0.29	後熟する前
	S-3	0.02	後熟する前
	S-8	0.01	後熟する前

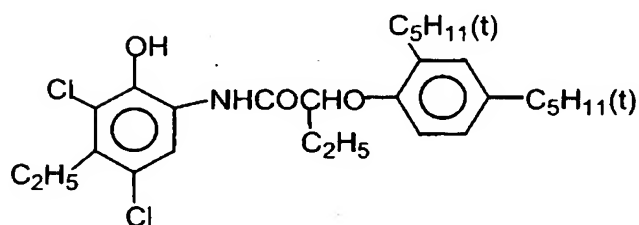
【0259】

【化 3】

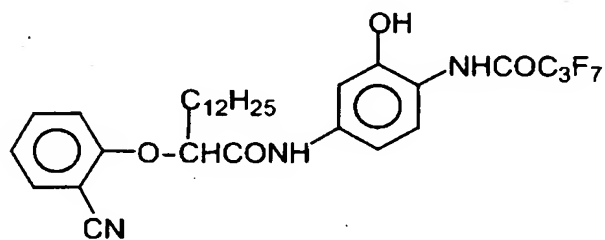
C-1



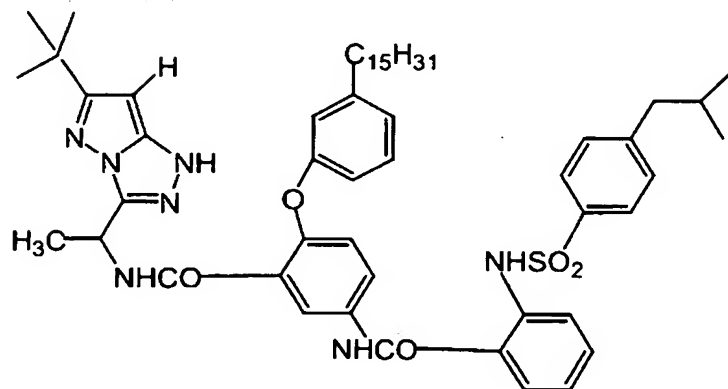
C-2



C-3



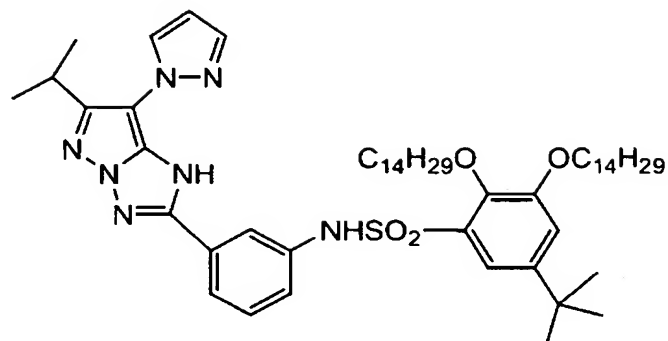
C-4



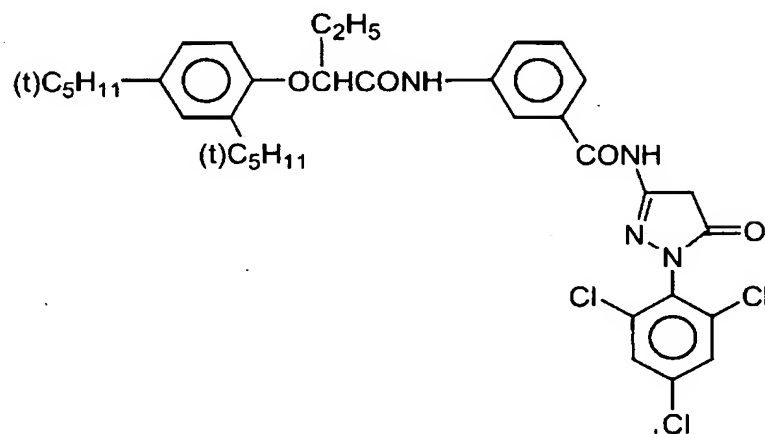
【 0 2 6 0 】

【化 4】

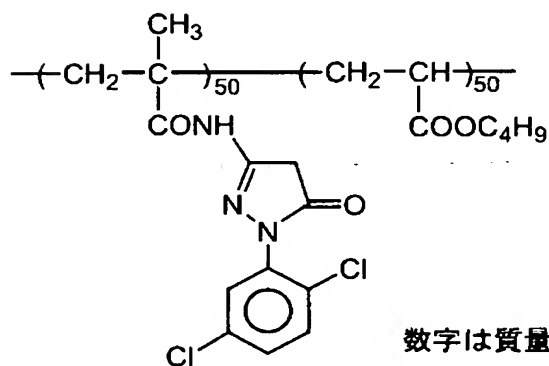
C-5



C-6



C-7



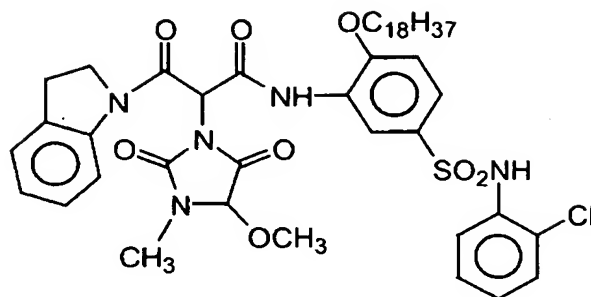
数字は質量%

平均分子量: 約25,000

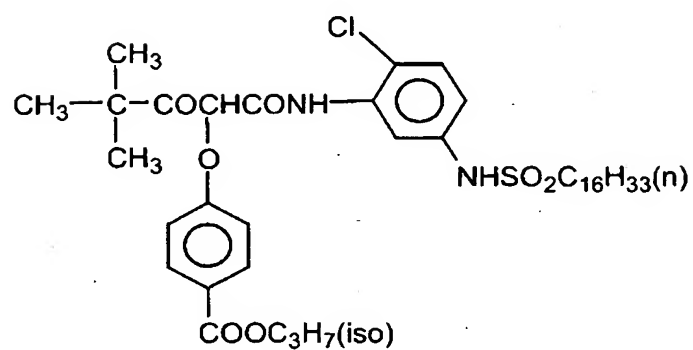
【0261】

【化5】

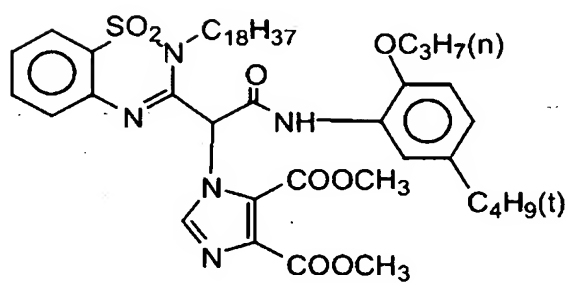
C-8



C-9



C-10

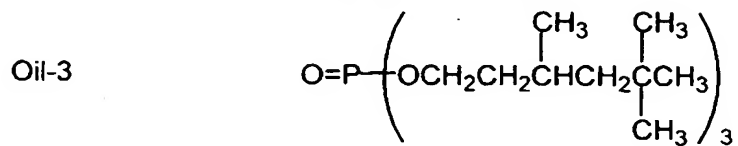


【0262】

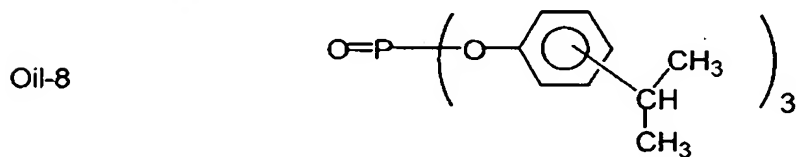
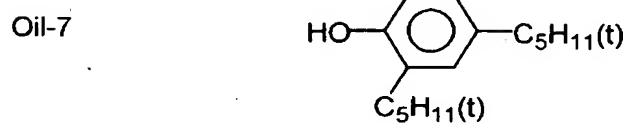
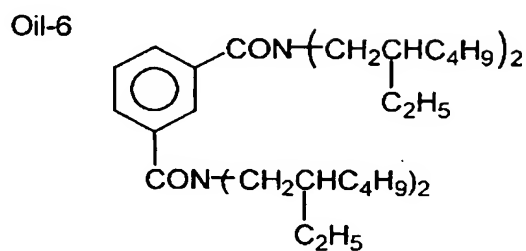
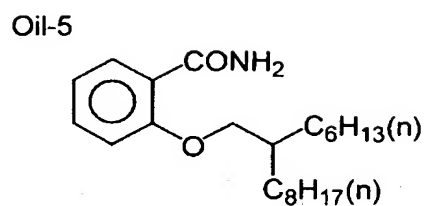
【化6】

Oil-1 リン酸トリ-*n*-ヘキシル

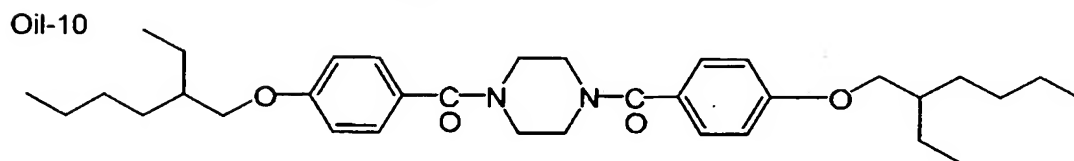
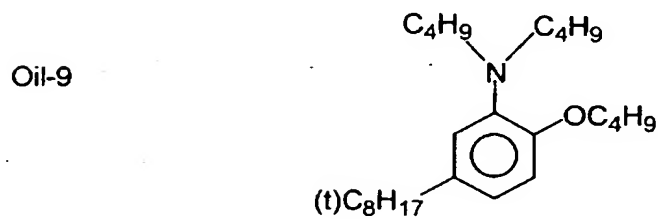
Oil-2 リン酸トリクレジル



Oil-4 リン酸トリシクロヘキシル



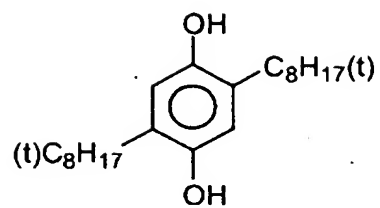
(異性体の混合物)



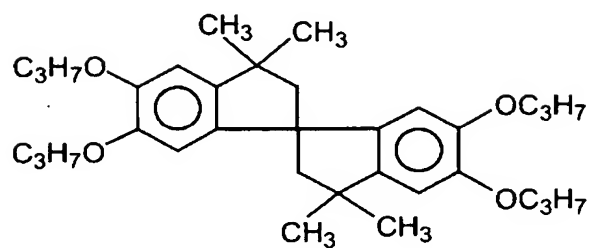
【0263】

【化 7】

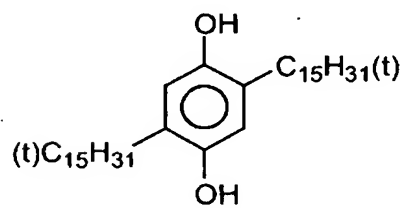
Cpd-A



Cpd-B



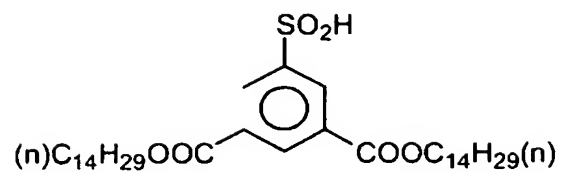
Cpd-C



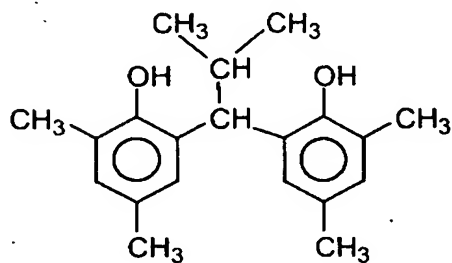
【 0 2 6 4 】

【化 8】

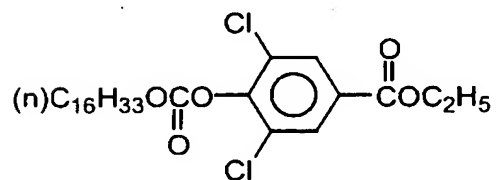
Cpd-D



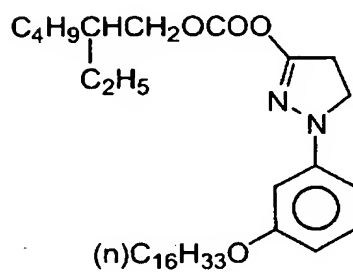
Cpd-E



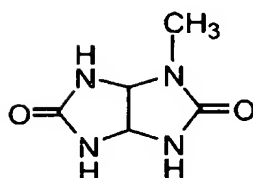
Cpd-F



Cpd-G



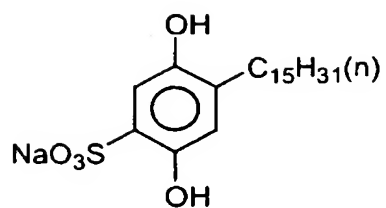
Cpd-H



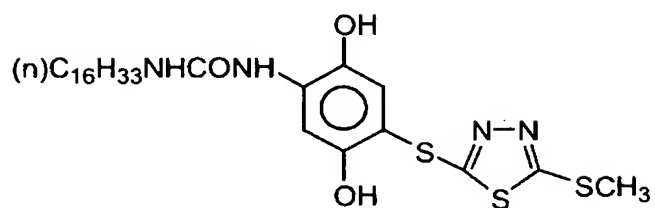
【0265】

【化 9】

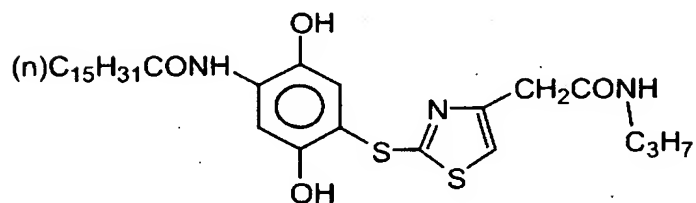
Cpd-I



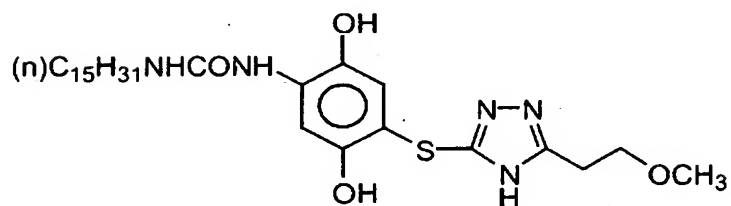
Cpd-J



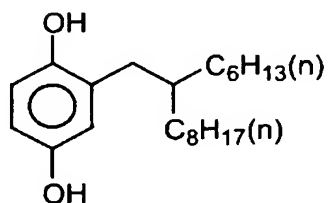
Cpd-K



Cpd-L



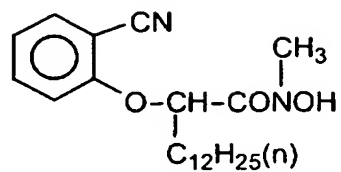
Cpd-M



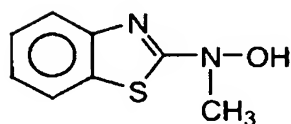
【 0 2 6 6 】

【化10】

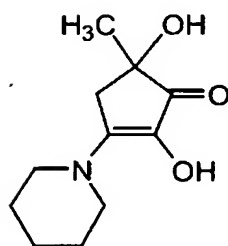
Cpd-N



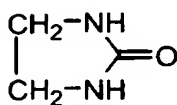
Cpd-O



Cpd-P



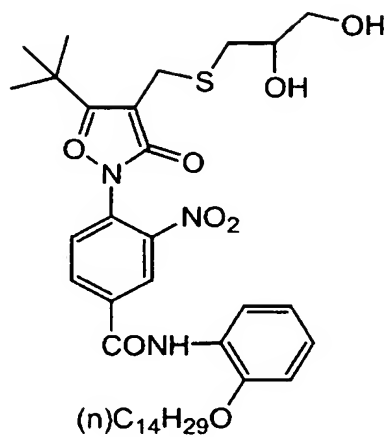
Cpd-Q



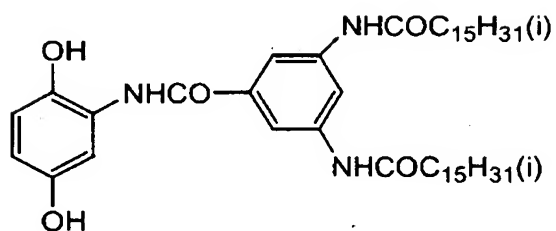
【0267】

【化 11】

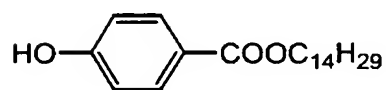
Cpd-R



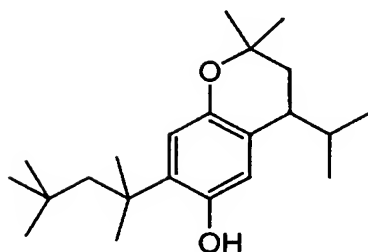
Cpd-S



Cpd-T



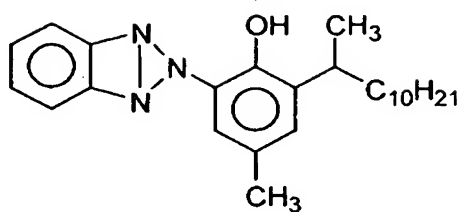
Cpd-U



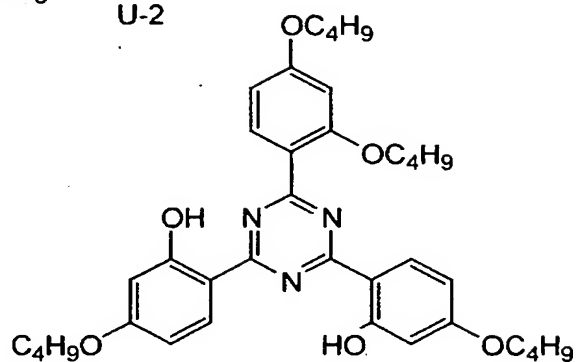
【0268】

【化 12】

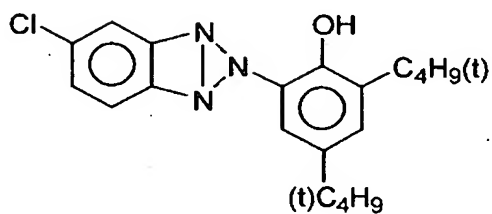
U-1



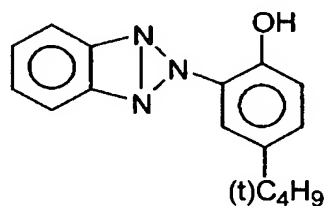
U-2



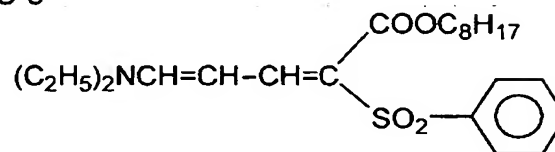
U-3



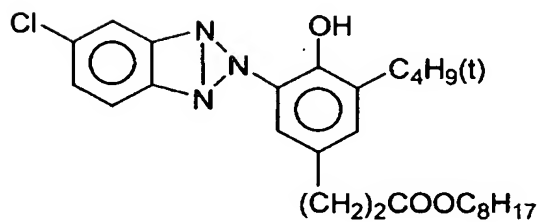
U-4



U-5



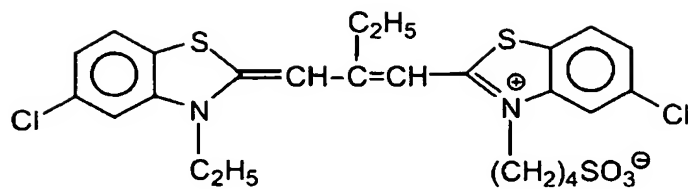
U-6



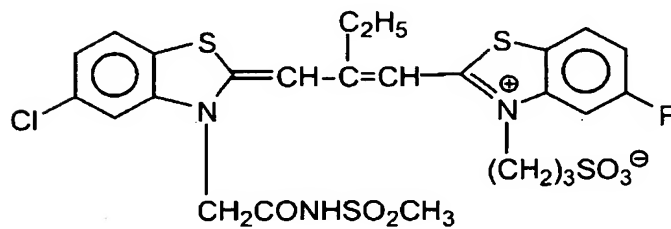
【0269】

【化 13】

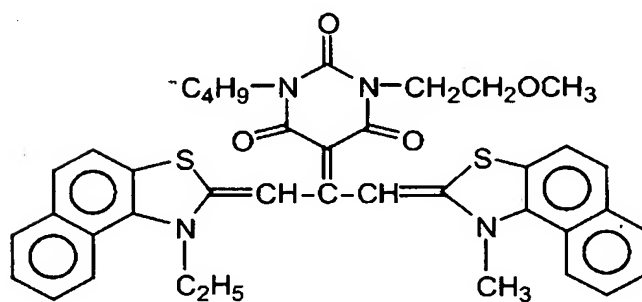
S-1



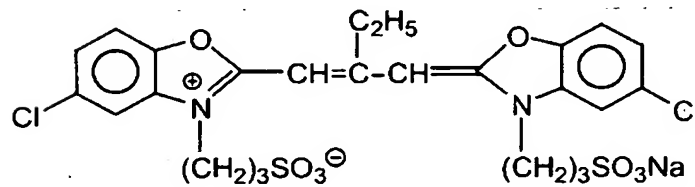
S-2



S-3



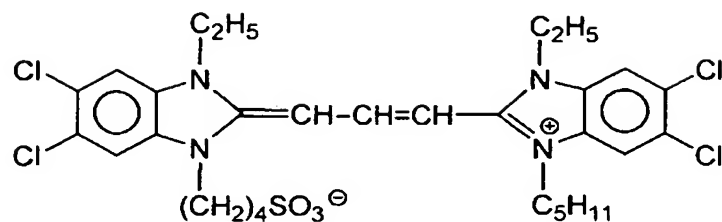
S-4



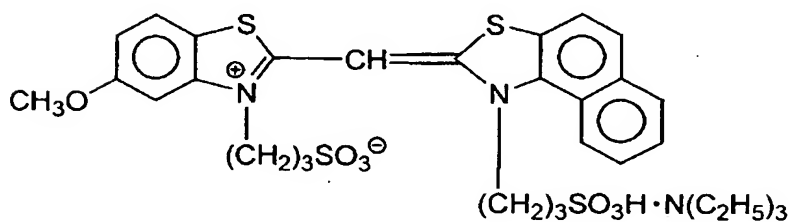
【0270】

【化 14】

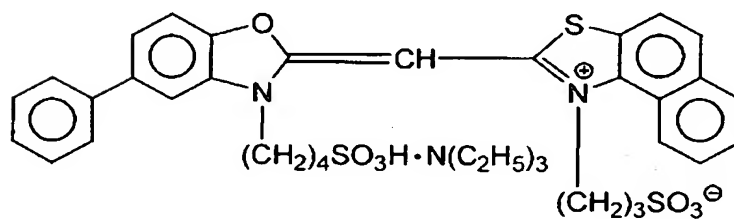
S-5



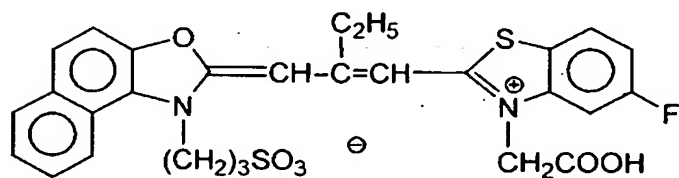
S-6



S-7



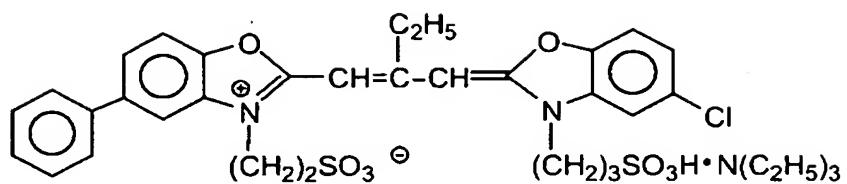
S-8



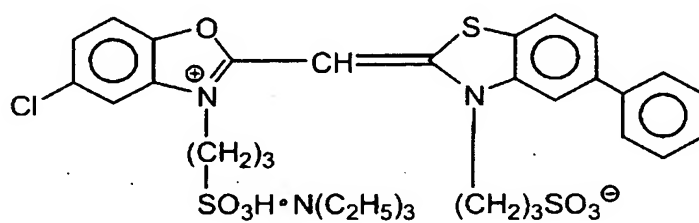
【0271】

【化 15】

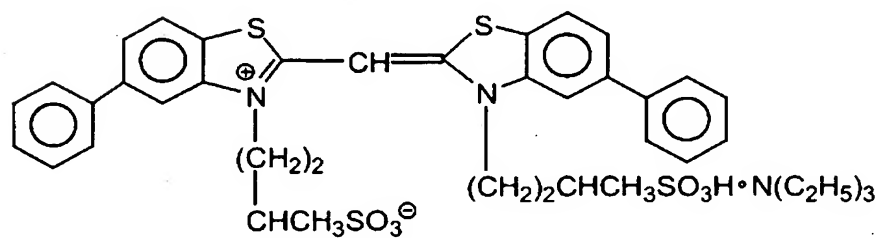
S-9



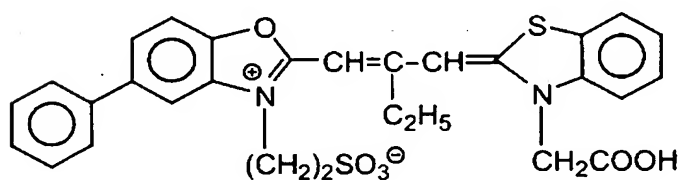
S-10



S-11



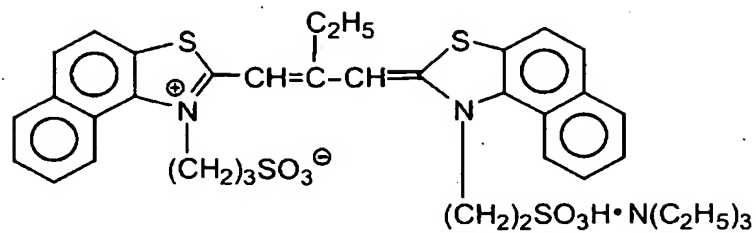
S-12



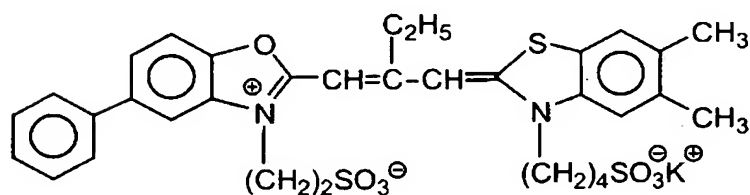
【 0 2 7 2 】

【化 1 6】

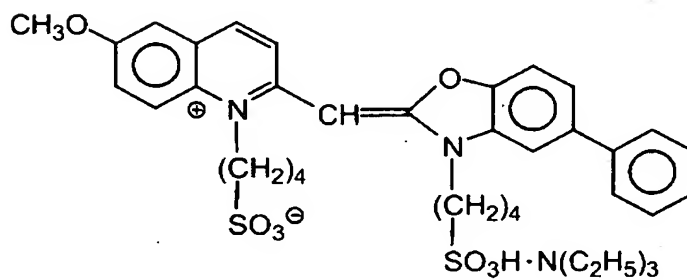
S-13



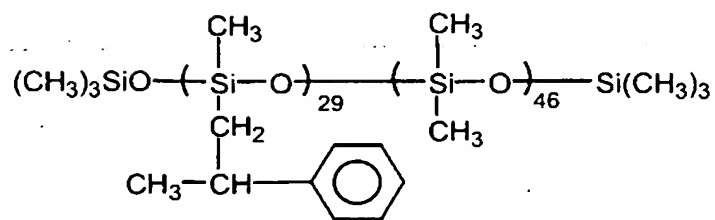
S-14



S-15



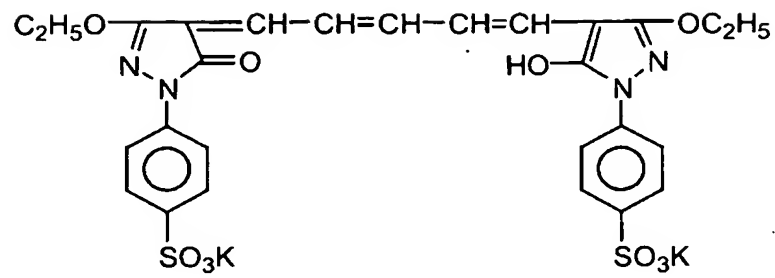
SO-1



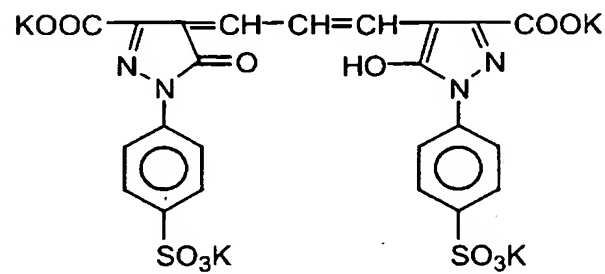
【 0 2 7 3 】

【化 17】

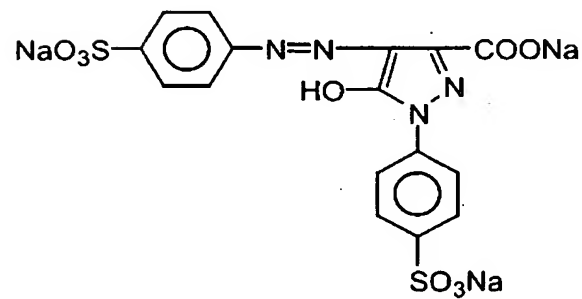
D-1



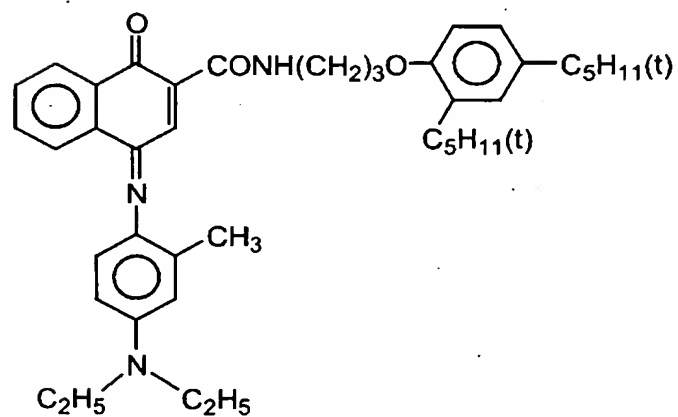
D-2



D-3



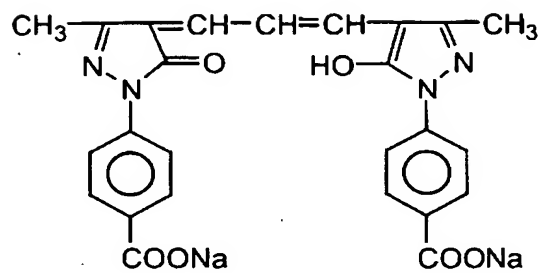
D-4



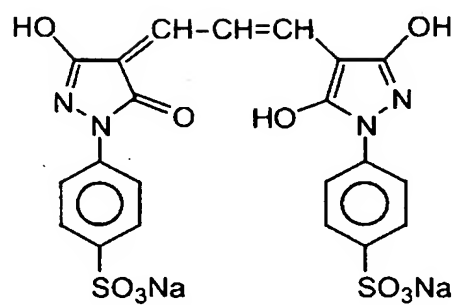
【0274】

【化 1 8】

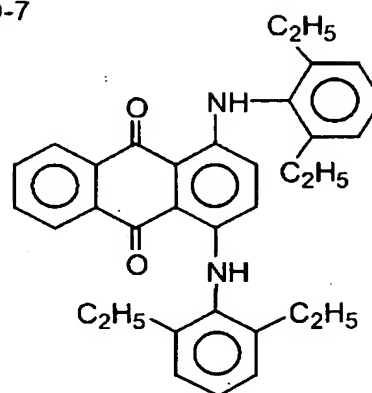
D-5



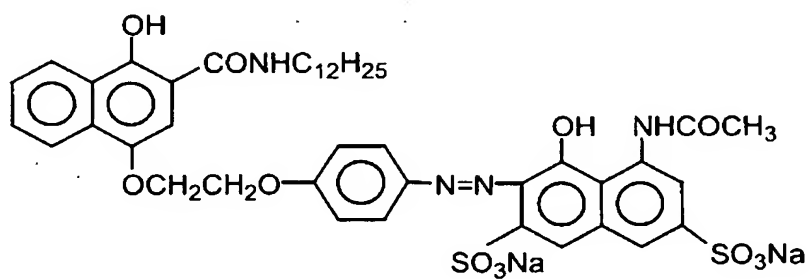
D-6



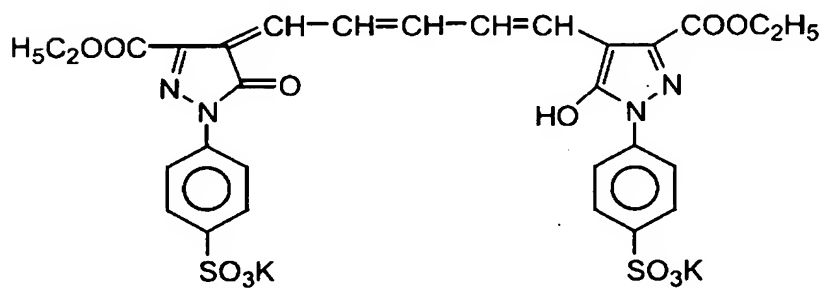
D-7



D-8



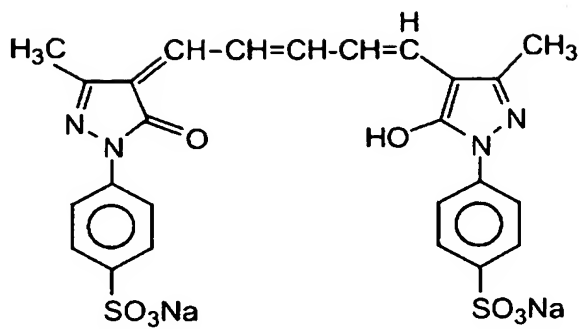
D-9



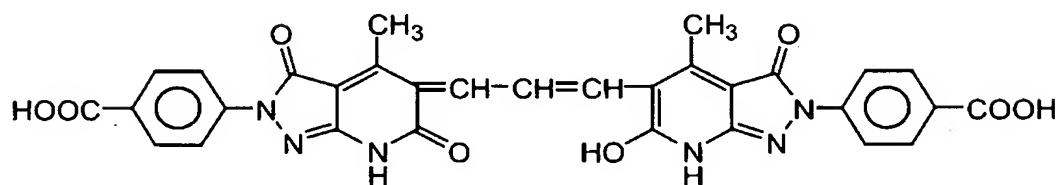
【 0 2 7 5 】

【化 19】

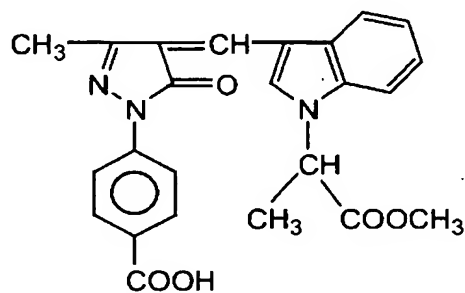
D-10



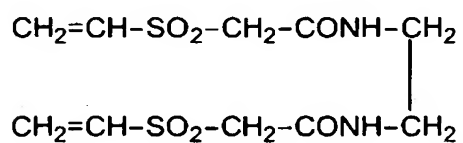
E-1



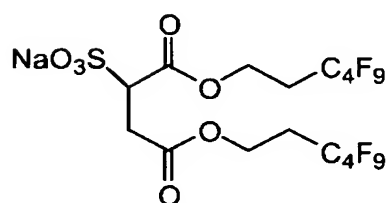
E-2



H-1



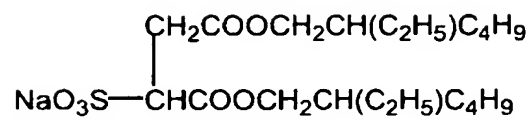
W-1



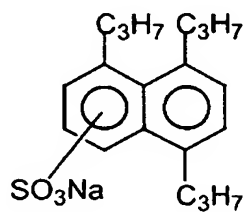
【0276】

【化 20】

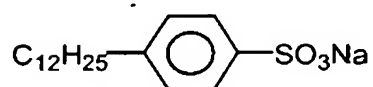
W-2



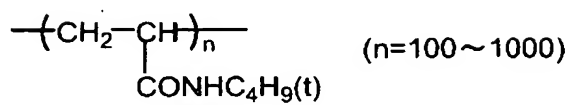
W-3



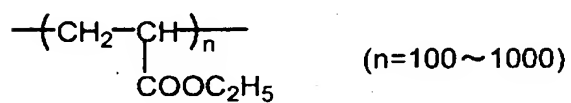
W-4



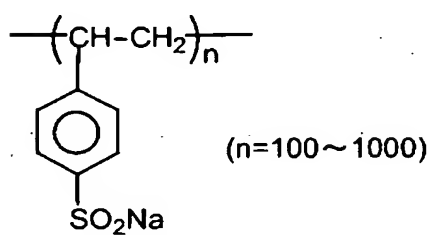
P-1



P-2

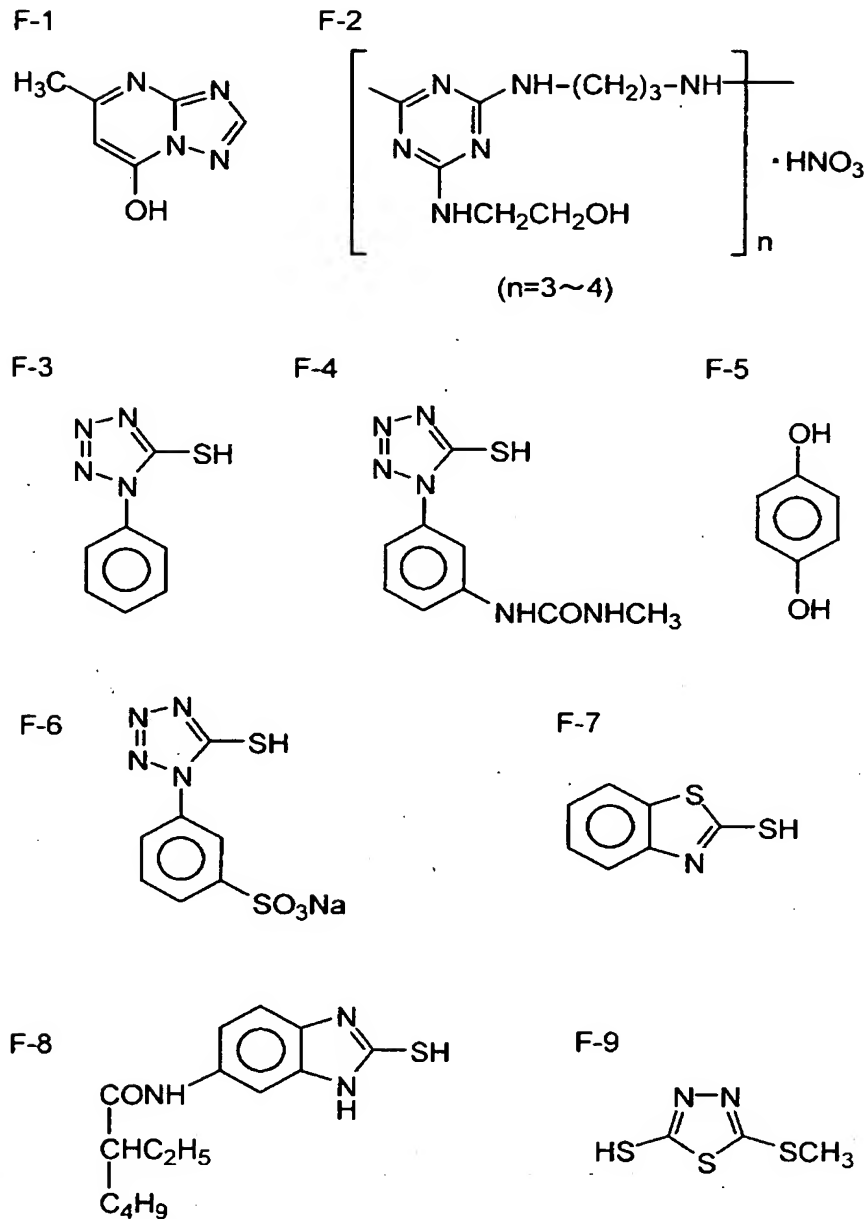


P-3



【0277】

【化 21】



【0278】

有機固体分散染料の調製

(染料E-1の微結晶固体分散物の調製)

染料E-1のウェットケーキ(E-1の正味量として270g)にBASF社製 Pluronic F88 (エチレンオキシド-プロピレンオキシド ブロック共重合体) 100gおよび水を加えて攪拌し4000gとした。次に、アイメックス(株)製

ウルトラビスコミル (UVM-2) に平均粒径 0.5 mm のジルコニアビーズを 1700 ml 充填し、スラリーを通して周速約 10 m/sec、吐出量 0.5 l/min で 2 時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、水を加えて染料濃度 3% に希釈した後、安定化のために 90℃ で 10 時間加熱した。得られた染料微粒子の平均粒径は 0.30 μ m であり、粒径の分布の広さ (粒径標準偏差 \times 100 / 平均粒径) は 20% であった。

【0279】

(染料 E-2 の微結晶固体分散物の調製)

水を 30 質量% 含む E-2 のウェットケーキ 1400 g に水及び W-3 を 270 g 加えて攪拌し、E-2 濃度 40 質量% のスラリーとした。次に分碎機、アイメックス (株) 製ウルトラビスコミル (UVM-2) に平均粒径 0.5 mm のジルコニアビーズを 1700 ml 充填し、スラリーを通して周速約 10 m/sec、吐出量 0.5 L/min で 8 時間粉碎した。これをイオン交換水で、20 質量% に希釈し、E-2 の微結晶固体分散物を得た。平均粒子サイズは、0.15 μ m であった。

【0280】

この試料 101 の一部をストリップスに裁断し、本文に記載の方法で前記の現像処理 A の工程を経てセンチメートルを行い赤感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、青感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度分布の重心波長を求めた結果、それぞれ 619 nm、548 nm、443 nm であった。また、第 3 層：短波緑感性インターイメージ効果付与層と第 4 層：赤感性インターイメージ効果付与層については、それぞれ単一層塗布し、その銀現像濃度から分光感度分布の重心波長を求めた結果、短波緑感性インターイメージ効果付与層は 522 nm、赤感性インターイメージ効果付与層は 652 nm であった。銀現像処理は現像処理 A の第一水洗後、途中の工程を飛ばして定着以降の処理工程を行う現像処理である。

【0281】

(2) 試料 102 (比較例)：赤感性インターイメージ効果付与層を除いた試料の作成。

【0282】

試料101より第4層：赤感性インターイメージ効果付与層を削除し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を各ハロゲン化銀乳剤層の乳剤の比率により修正して試料102を作成した。

【0283】

(3) 試料103 (比較例)：短波緑感性インターイメージ効果付与層を除いた試料の作成。

【0284】

試料101より第3層：短波緑感性インターイメージ効果付与層を削除し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を102と同様の手段で修正して試料103を作成した。

【0285】

(4) 試料104 (比較例)：赤感性和短波緑感性インターイメージ効果付与層の両方を除いた試料の作成。

【0286】

試料101より、第3層：短波緑感性インターイメージ効果付与層、第4層：赤感性インターイメージ効果付与層、第5層：中間層を削除し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を102と同様の手段で修正し試料104を作成した。

【0287】

(5) 試料105 (本発明)：赤感性ハロゲン化銀乳剤層と緑感性ハロゲン化銀乳剤層の分光感度を変更した試料の作成。

【0288】

試料101に使用した、赤感性ハロゲン化銀乳剤A～Fに用いる分光増感色素S-2とS-8の比率を変更しハロゲン化銀乳剤A'～F'を調製し、各々乳剤A～Fに置き換えた。

【0289】

さらに、第3層：短波緑感性インターイメージ効果付与層の乳剤量を下記のように変更し、生じた階調、カラーバランス変化を各ハロゲン化銀乳剤層の乳剤比

【 0 2 9 0 】

乳剤 R	銀量	0.01 g
乳剤 S	銀量	0.015 g
乳剤 T	銀量	0.08 g
微粒子沃化銀 (平均球相当径 0.05 μ m)		
	銀量	0.005 g
ゼラチン		0.5 g
化合物 C p d - M		0.030 g
高沸点有機溶媒 O i l - 6		0.030 g
高沸点有機溶媒 O i l - 7		5.0m g
染料 D - 7		4.0m g

【 0 2 9 1 】

試料 105 より第 4 層：赤感性インターイメージ効果付与層を削除し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を各ハロゲン化銀乳剤層の乳剤の比率により修正して試料 106 を作成した。

【 0 2 9 2 】

試料１０５より第３層：短波緑感性インターイメージ効果付与層を削除し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を１０６と同様の手段で修正して試料１０７を作成した。

【 0 2 9 3 】

試料 105 より、第3層：短波緑感性インターイメージ効果付与層、第4層：

赤感性インターイメージ効果付与層、第5層：中間層を削除し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を106と同様の手段で修正し試料108を作成した。

【0294】

(9) 試料109 (本発明)：短波青感性インターイメージ効果付与層を導入した試料の作成

試料101の第14層：イエローフィルター層と第15層：低感度青感性乳剤層との間に下記の短波青感性インターイメージ効果付与層を挿入し、これにより生じる階調とカラーバランスの変化を試料102と同様の手段で修正し試料109とした。

【0295】

短波青感性インターイメージ効果付与層の分光感度の重心波長は430nmであった。

【0296】

短波青感性インターイメージ効果付与層

乳剤V	銀量	0.20 g
ゼラチン		0.40 g
カプラーC-1		5.0mg
カプラーC-2		0.5mg
高沸点有機溶媒Oil-5		2.0mg
化合物Cpd-Q		0.20 g
染料D-6		4.0mg

試料101～109の特徴をまとめて後掲の表10に示す。

【0297】

(試料の評価)

前述の試料101～109をストリップスに裁断して以下の方法でセンシトメトリーを行った。

前述の表1の「肌色」及び表2に示した「グレー」の分光反射率に、ISO昼光(D55)の分光分布を乗じて、それぞれの色の標準照明下での分光分布(相

対分光輝度)を計算した。上記分光分布を、液晶パネルをストライプ状に並べて作成した強度変調型のマスクを用い、各液晶セグメントの透過率を電氣的に制御することにより任意の分光分布を作り出す分光感光計装置を用いて発生させた。上記分光分布を発生させる分光感光計装置は、1990年日本写真学会年次大会(Annual Meeting of SPSTJ '90)における榎本らによる報告を基に作製した。図1に示したように、光源には、輝度の高いキセノンアークランプを使用し、シリンドリカルレンズを用いた光学系により、回折格子の格子方向に長いスリット光を得た。透過型回折格子で分光された光は分散面で400nm~700nmの波長域を有するスペクトル面となる。このスペクトル面に5nmを1セグメントとした60個のセグメントからなる液晶パネルを置き、5nm毎に透過率を制御して目的の分光分布を得た。露光面には、混色されたスリット光が作られ、光学ウエッジを重ねた本発明の試料101~109および市販品のカラー反転フィルム(製品A~D)をこのスリット光と直交する方向に走査して露光した。

【0298】

このようにして、「グレー」および「肌色」の分光分布で露光された試料について、前述処理(処理A)を施し、得られた画像の濃度測定を行った。これらの試料で再現された「肌色」の測定は、CIE(国際照明委員会)の1931年の会議における2度視野を採用した等色実験に基づく観測条件において行った。また、CIE Lab値の計算は、CIE 1976(L^* , a^* , b^*)均等知覚色空間の計算法を用いた。これらのより詳しい内容説明については例えば「新版色彩科学ハンドブック」東京大学出版会(1980年)の第4章等を参考にした。 $L^* = 40$ における、「グレー」画像の C^* 値が0.5以上である場合は、市販の色補正フィルターを通した「グレー」「肌色」光で露光することで色補正を行った。

【0299】

計算した L^* , a^* , b^* 値より $L^* = 70$ における彩度 C^*_{70} と、 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} 、 $L^* = 20$ における彩度 C^*_{20} を求めて比率(C^*_{70} / C^*_{50}), (C^*_{20} / C^*_{50})を求めた。

【0300】

また、 $L^* = 20 \sim 70$ の範囲において色相角 $H = \tan^{-1}(a^*/b^*)$ を L^* の 1 刻みで求め、その標準偏差 σ_h を求めた。

さらに、「グレー」画像の CIE Lab 表色系で $L^* = 20 \sim 70$ の範囲においての C^* 値の最大値を求めた。

【0301】

例として本発明の試料 101 と比較例の試料 108 について、「肌色」の分光分布でウェッジ露光、処理して得られた画像について、CIE Lab 値を求め、明度 L^* が $20 \sim 70$ の範囲における彩度 C^* の変化および、色相角 H の変化を以下の図 2、図 3 に示す。本発明の試料は比較例に比べて、明度 L^* に対する彩度 C^* と色相角 H の変化が小さいことがわかる。

【0302】

(通常の場合での肌色撮影)

さらに、上記サンプルを 60 mm のブローニーサイズに裁断、加工しカメラに装填し、屋内でディフューザーを通した大型ストロボ光 (色温度 4950 K) で白人男女、日本人 (黄色人種) 男女をモデルに撮影を行った後、前述の現像処理を行ない目視評価した。このとき、同時にマクベス色票番号 22 の色票 (グレイ 5) を撮影し、 C^* 値が 0.5 以上の場合には分光感光計の評価と同様に市販の色補正フィルターにて C^* 値が 0.5 以下となるように補正を行なった。評価は 10 名により行ない、「肌色の調子再現」「肌色の彩度」「肌色の赤みの浮き」について、「好ましくない」を 0 点、「普通」を 1 点、「非常に好ましい」を 2 点、として点数付けを行ない、その平均点を評価値とした。

【0303】

(日陰での肌色撮影)

上述の肌色の撮影と同様に、肌色撮影と同じ色補正フィルター条件で、晴天の屋外で建物の日陰で肌色撮影と同一の女性モデルとマクベス色票番号 22 の色票を入れて撮影を行った。この撮影時の色温度は 8500 K であった。次に前述の現像処理を行ない目視評価した。

【0304】

評価は 10 名により行ない、「青かぶりの程度」について、「好ましくない

」を0点、「普通」を1点、「非常に好ましい」を2点、として点数付けを行ない、その平均点を日陰撮影の評価値とした。

【0305】

(蛍光灯下での撮影)

上述の肌色の撮影と同様に、肌色撮影と同じ色補正フィルター条件で、屋内で白色蛍光灯（ナショナル製 FLR40S・W/M-X）下、および3波長型蛍光灯（ナショナル製 FLR40S・EX-D/M）で同じ女性モデルとマクベス色票番号22（グレイ5）色票を入れて撮影を行った。次に同様の現像処理を行ない目視評価した。

【0306】

やはり評価は10名により行ない、「緑かぶりの程度」について、「好ましくない」を0点、「普通」を1点、「非常に好ましい」を2点、として点数付けを行ない、その平均点を蛍光灯撮影の評価値とした。

【0307】

(色チャートの撮影)

分光反射率が表9で表される計40色の色票とマクベス色票番号19~24のグレイチャートを通常撮影条件で同時に撮影し、同様の現像処理Aを行った。得られた画像についてマクベス色票番号22の濃度が 0.8 ± 0.03 となるコマについて、40色すべてについて上述の方法で分光吸収スペクトルを測定しCIE L a b値を求めた。得られた a^* 、 b^* の値から色相角 H_i （但し i は色票の番号1~40）を、同様にオリジナルの色票のL a b値を求めてオリジナルの色相角 H_{oi} （ $i=1\sim40$ ）から色再現性の忠実性を表す ΔH を求めた。ただし ΔH は以下の式で表される。

【0308】

【数2】

$$\Delta H = \sqrt{\sum (H_i - H_{oi})^2 / 40}$$

$$H_i = \tan^{-1}(a^*_i / b^*_i) \quad i=1\sim40$$

$$H_{oi} = \tan^{-1}(a^*_{oi} / b^*_{oi}) \quad i=1\sim40$$

ΔH の値が0に近いほどオリジナルの色相を忠実に再現していることを示してい

る。

【0309】

【表10-1】

表9: 40色の色表の分光反射率

波長 No	1	2	3	4	5	6	7
nm							
380	0.1199	0.0441	0.0564	0.0523	0.0495	0.0447	0.0485
385	0.1494	0.0474	0.0625	0.0574	0.0541	0.0472	0.0515
390	0.2008	0.0506	0.0684	0.0622	0.0585	0.0495	0.0535
395	0.2696	0.0520	0.0733	0.0648	0.0612	0.0505	0.0550
400	0.3565	0.0528	0.0759	0.0659	0.0623	0.0509	0.0556
405	0.4533	0.0519	0.0754	0.0650	0.0615	0.0506	0.0544
410	0.5244	0.0504	0.0740	0.0635	0.0601	0.0496	0.0529
415	0.5678	0.0490	0.0722	0.0626	0.0590	0.0486	0.0517
420	0.5879	0.0471	0.0705	0.0617	0.0575	0.0477	0.0502
425	0.5971	0.0458	0.0688	0.0608	0.0561	0.0472	0.0489
430	0.6014	0.0442	0.0670	0.0596	0.0548	0.0465	0.0476
435	0.6024	0.0427	0.0653	0.0587	0.0537	0.0455	0.0467
440	0.6039	0.0411	0.0637	0.0579	0.0525	0.0447	0.0463
445	0.6065	0.0398	0.0621	0.0572	0.0517	0.0444	0.0460
450	0.6077	0.0384	0.0604	0.0563	0.0509	0.0442	0.0456
455	0.6070	0.0373	0.0588	0.0555	0.0505	0.0438	0.0454
460	0.6066	0.0362	0.0571	0.0548	0.0501	0.0435	0.0458
465	0.6071	0.0352	0.0554	0.0540	0.0496	0.0437	0.0462
470	0.6067	0.0343	0.0537	0.0533	0.0492	0.0440	0.0469
475	0.6064	0.0333	0.0522	0.0523	0.0486	0.0447	0.0478
480	0.6063	0.0324	0.0507	0.0512	0.0481	0.0455	0.0487
485	0.6043	0.0317	0.0497	0.0505	0.0480	0.0472	0.0495
490	0.6019	0.0306	0.0487	0.0503	0.0479	0.0493	0.0505
495	0.6030	0.0300	0.0479	0.0506	0.0481	0.0517	0.0521
500	0.6042	0.0291	0.0469	0.0508	0.0487	0.0549	0.0547
505	0.6039	0.0281	0.0457	0.0504	0.0490	0.0583	0.0585
510	0.6042	0.0270	0.0445	0.0491	0.0495	0.0638	0.0652
515	0.6049	0.0262	0.0437	0.0480	0.0506	0.0712	0.0743
520	0.6054	0.0254	0.0433	0.0475	0.0526	0.0802	0.0865
525	0.6043	0.0251	0.0432	0.0484	0.0559	0.0893	0.1015
530	0.6041	0.0255	0.0433	0.0507	0.0601	0.0960	0.1149
535	0.6038	0.0256	0.0434	0.0537	0.0640	0.1003	0.1264
540	0.6030	0.0257	0.0438	0.0575	0.0684	0.1044	0.1385
545	0.6017	0.0261	0.0444	0.0639	0.0755	0.1118	0.1580
550	0.6014	0.0270	0.0468	0.0743	0.0892	0.1269	0.1930
555	0.6022	0.0286	0.0531	0.0879	0.1115	0.1512	0.2444
560	0.6025	0.0309	0.0644	0.1046	0.1431	0.1855	0.3082
565	0.6040	0.0346	0.0834	0.1288	0.1883	0.2340	0.3860
570	0.6047	0.0396	0.1127	0.1638	0.2481	0.2963	0.4728
575	0.6027	0.0465	0.1579	0.2171	0.3266	0.3758	0.5666
580	0.6023	0.0552	0.2132	0.2803	0.4068	0.4565	0.6426
585	0.6022	0.0690	0.2837	0.3561	0.4920	0.5402	0.7054
590	0.6010	0.0947	0.3756	0.4460	0.5815	0.6239	0.7560
595	0.6014	0.1340	0.4688	0.5278	0.6519	0.6877	0.7908
600	0.6012	0.1945	0.5608	0.6017	0.7071	0.7355	0.8155
605	0.6003	0.2872	0.6469	0.6657	0.7495	0.7686	0.8335
610	0.5991	0.3874	0.7060	0.7079	0.7745	0.7867	0.8436
615	0.5971	0.4869	0.7465	0.7365	0.7896	0.7966	0.8501
620	0.5971	0.5831	0.7778	0.7605	0.8036	0.8063	0.8601
625	0.5958	0.6495	0.7965	0.7750	0.8123	0.8126	0.8667
630	0.5930	0.6993	0.8101	0.7844	0.8172	0.8144	0.8700
635	0.5927	0.7305	0.8231	0.7932	0.8215	0.8170	0.8745
640	0.5928	0.7514	0.8343	0.7995	0.8245	0.8202	0.8788
645	0.5909	0.7661	0.8433	0.8025	0.8253	0.8224	0.8812
650	0.5907	0.7756	0.8512	0.8054	0.8271	0.8243	0.8841
655	0.5918	0.7870	0.8631	0.8127	0.8318	0.8284	0.8897
660	0.5895	0.7925	0.8692	0.8176	0.8328	0.8317	0.8919
665	0.5880	0.7973	0.8745	0.8203	0.8328	0.8339	0.8943
670	0.5873	0.8019	0.8809	0.8226	0.8336	0.8371	0.8974
675	0.5859	0.8031	0.8834	0.8233	0.8329	0.8379	0.8975
680	0.5850	0.8046	0.8855	0.8253	0.8337	0.8389	0.8971
685	0.5838	0.8065	0.8882	0.8288	0.8348	0.8416	0.8987
690	0.5824	0.8077	0.8891	0.8323	0.8364	0.8447	0.9009
695	0.5816	0.8115	0.8926	0.8358	0.8385	0.8492	0.9035
700	0.5800	0.8179	0.8983	0.8427	0.8409	0.8576	0.9081
705	0.5792	0.8214	0.9008	0.8470	0.8419	0.8620	0.9121
710	0.5764	0.8237	0.9032	0.8499	0.8410	0.8639	0.9129
715	0.5765	0.8287	0.9074	0.8551	0.8442	0.8674	0.9173
720	0.5761	0.8326	0.9093	0.8580	0.8474	0.8707	0.9191
725	0.5740	0.8345	0.9092	0.8603	0.8475	0.8727	0.9174
730	0.5714	0.8381	0.9086	0.8657	0.8488	0.8765	0.9182
735	0.5693	0.8388	0.9105	0.8674	0.8496	0.8797	0.9211
740	0.5692	0.8430	0.9152	0.8704	0.8532	0.8855	0.9276
745	0.5671	0.8459	0.9124	0.8717	0.8511	0.8880	0.9245
750	0.5665	0.8485	0.9151	0.8739	0.8513	0.8910	0.9241
755	0.5666	0.8517	0.9186	0.8780	0.8523	0.8942	0.9284
760	0.5643	0.8527	0.9169	0.8781	0.8541	0.8943	0.9312
765	0.5593	0.8494	0.9133	0.8736	0.8529	0.8910	0.9270
770	0.5553	0.8508	0.9111	0.8732	0.8505	0.8917	0.9235
775	0.5523	0.8543	0.9114	0.8751	0.8535	0.8918	0.9258
780	0.5567	0.8614	0.9186	0.8826	0.8574	0.8967	0.9337

【0310】

【表10-2】

表9: 40色の色表の分光反射率

波長 No	8	9	10	11	12	13	14
nm							
380	0.0476	0.0605	0.0380	0.0391	0.0315	0.0242	0.0515
385	0.0507	0.0643	0.0379	0.0409	0.0312	0.0236	0.0532
390	0.0528	0.0670	0.0379	0.0415	0.0305	0.0228	0.0544
395	0.0538	0.0685	0.0383	0.0420	0.0299	0.0227	0.0557
400	0.0544	0.0686	0.0387	0.0421	0.0300	0.0228	0.0566
405	0.0537	0.0667	0.0381	0.0415	0.0296	0.0228	0.0564
410	0.0528	0.0642	0.0374	0.0411	0.0290	0.0232	0.0560
415	0.0523	0.0621	0.0376	0.0407	0.0291	0.0237	0.0560
420	0.0510	0.0602	0.0373	0.0398	0.0289	0.0243	0.0559
425	0.0502	0.0578	0.0375	0.0393	0.0289	0.0251	0.0561
430	0.0490	0.0553	0.0377	0.0387	0.0295	0.0269	0.0561
435	0.0477	0.0530	0.0377	0.0381	0.0295	0.0286	0.0564
440	0.0471	0.0510	0.0383	0.0377	0.0299	0.0305	0.0576
445	0.0469	0.0500	0.0396	0.0377	0.0308	0.0331	0.0596
450	0.0470	0.0490	0.0409	0.0381	0.0321	0.0372	0.0631
455	0.0473	0.0478	0.0424	0.0389	0.0342	0.0419	0.0683
460	0.0469	0.0470	0.0449	0.0401	0.0375	0.0492	0.0783
465	0.0463	0.0464	0.0473	0.0414	0.0408	0.0581	0.0925
470	0.0461	0.0458	0.0508	0.0437	0.0459	0.0698	0.1129
475	0.0457	0.0455	0.0553	0.0477	0.0540	0.0882	0.1435
480	0.0455	0.0450	0.0603	0.0529	0.0642	0.1103	0.1778
485	0.0463	0.0445	0.0670	0.0605	0.0788	0.1385	0.2196
490	0.0479	0.0445	0.0749	0.0715	0.1007	0.1764	0.2740
495	0.0494	0.0454	0.0823	0.0846	0.1286	0.2182	0.3329
500	0.0509	0.0478	0.0910	0.1020	0.1689	0.2730	0.4063
505	0.0523	0.0523	0.0986	0.1201	0.2148	0.3303	0.4749
510	0.0552	0.0625	0.1081	0.1440	0.2788	0.4024	0.5475
515	0.0603	0.0821	0.1207	0.1748	0.3549	0.4745	0.6091
520	0.0699	0.1176	0.1405	0.2199	0.4493	0.5445	0.6637
525	0.0889	0.1773	0.1771	0.2925	0.5592	0.6049	0.7099
530	0.1161	0.2480	0.2306	0.3857	0.6500	0.6452	0.7429
535	0.1471	0.3148	0.2963	0.4862	0.7152	0.6712	0.7648
540	0.1813	0.3748	0.3750	0.5864	0.7606	0.6891	0.7807
545	0.2263	0.4324	0.4775	0.6844	0.7943	0.7035	0.7938
550	0.2860	0.4817	0.5828	0.7524	0.8164	0.7153	0.8019
555	0.3596	0.5209	0.6638	0.7878	0.8303	0.7235	0.8066
560	0.4408	0.5494	0.7177	0.8049	0.8369	0.7278	0.8065
565	0.5288	0.5744	0.7575	0.8173	0.8427	0.7338	0.8067
570	0.6097	0.6002	0.7846	0.8260	0.8485	0.7394	0.8070
575	0.6752	0.6358	0.8005	0.8287	0.8501	0.7412	0.8033
580	0.7159	0.6857	0.8096	0.8303	0.8517	0.7432	0.7984
585	0.7436	0.7489	0.8169	0.8327	0.8545	0.7451	0.7931
590	0.7612	0.8137	0.8222	0.8339	0.8546	0.7430	0.7836
595	0.7731	0.8594	0.8272	0.8367	0.8570	0.7411	0.7739
600	0.7811	0.8892	0.8310	0.8396	0.8602	0.7391	0.7625
605	0.7862	0.9080	0.8333	0.8415	0.8622	0.7358	0.7494
610	0.7888	0.9173	0.8350	0.8415	0.8630	0.7327	0.7386
615	0.7903	0.9221	0.8362	0.8409	0.8623	0.7297	0.7284
620	0.7956	0.9288	0.8404	0.8448	0.8658	0.7314	0.7221
625	0.7986	0.9335	0.8437	0.8484	0.8692	0.7331	0.7184
630	0.7995	0.9363	0.8459	0.8499	0.8717	0.7333	0.7141
635	0.8020	0.9395	0.8497	0.8528	0.8741	0.7366	0.7128
640	0.8049	0.9431	0.8529	0.8565	0.8763	0.7404	0.7123
645	0.8058	0.9442	0.8535	0.8575	0.8771	0.7410	0.7095
650	0.8069	0.9456	0.8554	0.8597	0.8785	0.7432	0.7086
655	0.8115	0.9502	0.8599	0.8657	0.8839	0.7495	0.7111
660	0.8135	0.9519	0.8618	0.8676	0.8852	0.7539	0.7140
665	0.8141	0.9533	0.8637	0.8680	0.8856	0.7576	0.7193
670	0.8159	0.9546	0.8661	0.8712	0.8867	0.7651	0.7273
675	0.8158	0.9537	0.8643	0.8720	0.8851	0.7707	0.7324
680	0.8156	0.9548	0.8625	0.8723	0.8838	0.7763	0.7391
685	0.8162	0.9555	0.8622	0.8749	0.8847	0.7832	0.7472
690	0.8169	0.9562	0.8628	0.8770	0.8845	0.7905	0.7542
695	0.8201	0.9590	0.8659	0.8796	0.8865	0.7963	0.7618
700	0.8266	0.9629	0.8736	0.8853	0.8948	0.8049	0.7724
705	0.8288	0.9657	0.8772	0.8878	0.8965	0.8079	0.7764
710	0.8299	0.9667	0.8785	0.8901	0.8962	0.8078	0.7761
715	0.8330	0.9698	0.8835	0.8941	0.8985	0.8106	0.7750
720	0.8349	0.9716	0.8867	0.8977	0.9015	0.8127	0.7755
725	0.8361	0.9720	0.8864	0.8991	0.9020	0.8124	0.7734
730	0.8400	0.9736	0.8866	0.9001	0.9025	0.8155	0.7766
735	0.8421	0.9731	0.8894	0.9007	0.9036	0.8194	0.7836
740	0.8462	0.9789	0.8938	0.9050	0.9071	0.8278	0.7953
745	0.8481	0.9789	0.8928	0.9028	0.9060	0.8328	0.8041
750	0.8514	0.9818	0.8948	0.9036	0.9068	0.8350	0.8126
755	0.8526	0.9876	0.8988	0.9078	0.9094	0.8401	0.8230
760	0.8531	0.9821	0.8986	0.9084	0.9086	0.8421	0.8308
765	0.8515	0.9787	0.8946	0.9071	0.9071	0.8419	0.8335
770	0.8513	0.9820	0.8962	0.9091	0.9088	0.8440	0.8347
775	0.8535	0.9786	0.8964	0.9099	0.9057	0.8439	0.8389
780	0.8599	0.9821	0.8972	0.9127	0.9086	0.8487	0.8486

【0311】

【表 10-3】

表 9: 40 色の色表の分光反射率

波長 No							
nm	15	16	17	18	19	20	21
380	0.0474	0.0470	0.0360	0.0509	0.0556	0.0586	0.0539
385	0.0506	0.0506	0.0390	0.0552	0.0628	0.0667	0.0626
390	0.0539	0.0546	0.0419	0.0590	0.0701	0.0763	0.0711
395	0.0561	0.0577	0.0435	0.0619	0.0761	0.0836	0.0782
400	0.0575	0.0592	0.0454	0.0646	0.0810	0.0889	0.0837
405	0.0581	0.0597	0.0467	0.0654	0.0837	0.0921	0.0865
410	0.0583	0.0602	0.0473	0.0654	0.0846	0.0933	0.0879
415	0.0585	0.0609	0.0485	0.0656	0.0850	0.0945	0.0889
420	0.0586	0.0613	0.0499	0.0657	0.0855	0.0952	0.0898
425	0.0591	0.0615	0.0516	0.0660	0.0863	0.0957	0.0911
430	0.0599	0.0622	0.0543	0.0665	0.0875	0.0977	0.0927
435	0.0607	0.0629	0.0571	0.0672	0.0893	0.0996	0.0948
440	0.0624	0.0644	0.0610	0.0687	0.0921	0.1020	0.0984
445	0.0652	0.0674	0.0661	0.0710	0.0959	0.1060	0.1025
450	0.0696	0.0714	0.0736	0.0746	0.1009	0.1115	0.1081
455	0.0751	0.0757	0.0829	0.0794	0.1072	0.1175	0.1156
460	0.0836	0.0829	0.0967	0.0867	0.1164	0.1276	0.1266
465	0.0944	0.0922	0.1128	0.0954	0.1272	0.1397	0.1399
470	0.1094	0.1045	0.1325	0.1069	0.1411	0.1550	0.1584
475	0.1310	0.1226	0.1579	0.1245	0.1610	0.1769	0.1846
480	0.1558	0.1435	0.1837	0.1449	0.1847	0.2023	0.2139
485	0.1872	0.1696	0.2111	0.1710	0.2141	0.2344	0.2487
490	0.2307	0.2050	0.2430	0.2079	0.2541	0.2789	0.2929
495	0.2801	0.2445	0.2745	0.2501	0.2980	0.3285	0.3402
500	0.3447	0.2951	0.3137	0.3047	0.3529	0.3917	0.3954
505	0.4084	0.3453	0.3562	0.3590	0.4066	0.4513	0.4402
510	0.4827	0.4061	0.4141	0.4206	0.4683	0.5133	0.4773
515	0.5559	0.4711	0.4770	0.4787	0.5275	0.5643	0.4979
520	0.6305	0.5464	0.5421	0.5369	0.5873	0.6050	0.5054
525	0.7035	0.6294	0.6002	0.5917	0.6431	0.6302	0.4995
530	0.7594	0.6947	0.6371	0.6300	0.6775	0.6368	0.4878
535	0.7972	0.7377	0.6577	0.6513	0.6901	0.6310	0.4731
540	0.8224	0.7656	0.6680	0.6612	0.6892	0.6168	0.4551
545	0.8389	0.7819	0.6702	0.6614	0.6742	0.5911	0.4292
550	0.8478	0.7871	0.6656	0.6516	0.6478	0.5572	0.3973
555	0.8491	0.7852	0.6556	0.6350	0.6179	0.5231	0.3661
560	0.8432	0.7761	0.6422	0.6149	0.5865	0.4894	0.3368
565	0.8382	0.7650	0.6279	0.5939	0.5550	0.4572	0.3087
570	0.8308	0.7503	0.6114	0.5716	0.5230	0.4258	0.2824
575	0.8161	0.7278	0.5894	0.5432	0.4842	0.3898	0.2548
580	0.8017	0.7064	0.5675	0.5162	0.4494	0.3577	0.2305
585	0.7850	0.6816	0.5442	0.4875	0.4156	0.3270	0.2066
590	0.7601	0.6483	0.5159	0.4528	0.3775	0.2931	0.1805
595	0.7351	0.6166	0.4903	0.4211	0.3452	0.2653	0.1581
600	0.7072	0.5827	0.4666	0.3899	0.3173	0.2398	0.1376
605	0.6732	0.5456	0.4437	0.3566	0.2918	0.2156	0.1186
610	0.6435	0.5157	0.4268	0.3302	0.2734	0.1987	0.1050
615	0.6172	0.4902	0.4143	0.3084	0.2595	0.1858	0.0944
620	0.5970	0.4712	0.4068	0.2914	0.2498	0.1770	0.0865
625	0.5831	0.4583	0.4022	0.2803	0.2436	0.1710	0.0816
630	0.5688	0.4455	0.3976	0.2700	0.2381	0.1651	0.0774
635	0.5591	0.4364	0.3946	0.2617	0.2345	0.1610	0.0742
640	0.5507	0.4275	0.3927	0.2539	0.2310	0.1578	0.0715
645	0.5389	0.4180	0.3909	0.2456	0.2273	0.1540	0.0685
650	0.5315	0.4132	0.3912	0.2405	0.2257	0.1519	0.0665
655	0.5267	0.4095	0.3946	0.2367	0.2260	0.1505	0.0648
660	0.5237	0.4069	0.4005	0.2338	0.2282	0.1498	0.0635
665	0.5248	0.4072	0.4086	0.2324	0.2317	0.1509	0.0630
670	0.5314	0.4117	0.4208	0.2336	0.2389	0.1547	0.0632
675	0.5390	0.4180	0.4320	0.2365	0.2469	0.1592	0.0642
680	0.5487	0.4277	0.4435	0.2415	0.2549	0.1638	0.0657
685	0.5613	0.4391	0.4558	0.2478	0.2631	0.1690	0.0675
690	0.5769	0.4523	0.4682	0.2552	0.2720	0.1756	0.0704
695	0.5924	0.4659	0.4786	0.2634	0.2802	0.1818	0.0738
700	0.6173	0.4875	0.4916	0.2763	0.2933	0.1913	0.0789
705	0.6255	0.4953	0.4946	0.2803	0.2966	0.1945	0.0807
710	0.6298	0.4981	0.4953	0.2814	0.2962	0.1953	0.0818
715	0.6310	0.4980	0.4948	0.2805	0.2941	0.1940	0.0815
720	0.6284	0.4944	0.4939	0.2777	0.2804	0.1909	0.0795
725	0.6247	0.4913	0.4940	0.2747	0.2885	0.1883	0.0783
730	0.6249	0.4917	0.5000	0.2735	0.2924	0.1879	0.0777
735	0.6312	0.4979	0.5119	0.2759	0.3022	0.1927	0.0791
740	0.6467	0.5133	0.5341	0.2834	0.3183	0.2015	0.0822
745	0.6643	0.5314	0.5548	0.2919	0.3353	0.2110	0.0865
750	0.6799	0.5459	0.5725	0.2990	0.3484	0.2185	0.0890
755	0.6974	0.5612	0.5963	0.3098	0.3655	0.2278	0.0943
760	0.7081	0.5736	0.6101	0.3186	0.3779	0.2366	0.0992
765	0.7182	0.5870	0.6163	0.3289	0.3875	0.2435	0.1031
770	0.7327	0.6025	0.6255	0.3427	0.3975	0.2509	0.1095
775	0.7524	0.6235	0.6330	0.3583	0.4061	0.2612	0.1191
780	0.7768	0.6485	0.6427	0.3785	0.4179	0.2749	0.1293

【0312】

【表10-4】

表9: 40色の色表の分光反射率

波長 No	22	23	24	25	26	27	28
nm							
380	0.0559	0.0591	0.0668	0.0617	0.0707	0.0691	0.0654
385	0.0646	0.0711	0.0813	0.0754	0.0873	0.0862	0.0836
390	0.0750	0.0856	0.0992	0.0927	0.1088	0.1089	0.1066
395	0.0835	0.0985	0.1140	0.1085	0.1295	0.1307	0.1297
400	0.0895	0.1084	0.1259	0.1226	0.1476	0.1508	0.1516
405	0.0934	0.1151	0.1346	0.1341	0.1617	0.1672	0.1688
410	0.0951	0.1187	0.1398	0.1419	0.1705	0.1773	0.1802
415	0.0969	0.1216	0.1437	0.1488	0.1764	0.1858	0.1896
420	0.0983	0.1248	0.1462	0.1553	0.1813	0.1937	0.1979
425	0.0994	0.1277	0.1486	0.1633	0.1876	0.2029	0.2070
430	0.1019	0.1310	0.1526	0.1733	0.1961	0.2142	0.2182
435	0.1042	0.1345	0.1570	0.1824	0.2031	0.2247	0.2294
440	0.1080	0.1406	0.1633	0.1943	0.2131	0.2384	0.2436
445	0.1127	0.1477	0.1706	0.2083	0.2243	0.2543	0.2591
450	0.1187	0.1566	0.1802	0.2276	0.2378	0.2764	0.2784
455	0.1265	0.1664	0.1896	0.2504	0.2531	0.3006	0.2987
460	0.1387	0.1813	0.2043	0.2840	0.2758	0.3345	0.3263
465	0.1547	0.2025	0.2249	0.3213	0.3000	0.3713	0.3548
470	0.1773	0.2317	0.2536	0.3613	0.3251	0.4096	0.3831
475	0.2096	0.2720	0.2911	0.4039	0.3531	0.4496	0.4100
480	0.2438	0.3127	0.3252	0.4395	0.3776	0.4816	0.4293
485	0.2822	0.3526	0.3568	0.4695	0.3997	0.5074	0.4438
490	0.3256	0.3919	0.3856	0.4909	0.4177	0.5251	0.4525
495	0.3663	0.4241	0.4059	0.5019	0.4299	0.5322	0.4548
500	0.4078	0.4506	0.4196	0.5043	0.4376	0.5293	0.4519
505	0.4349	0.4614	0.4231	0.4984	0.4388	0.5176	0.4445
510	0.4508	0.4603	0.4180	0.4859	0.4348	0.4968	0.4304
515	0.4535	0.4505	0.4057	0.4699	0.4261	0.4722	0.4127
520	0.4468	0.4334	0.3883	0.4506	0.4109	0.4440	0.3897
525	0.4318	0.4083	0.3643	0.4241	0.3862	0.4087	0.3595
530	0.4153	0.3843	0.3396	0.3974	0.3602	0.3769	0.3309
535	0.3973	0.3610	0.3162	0.3708	0.3340	0.3476	0.3043
540	0.3761	0.3363	0.2923	0.3434	0.3063	0.3181	0.2782
545	0.3473	0.3049	0.2625	0.3093	0.2725	0.2833	0.2467
550	0.3143	0.2708	0.2309	0.2731	0.2375	0.2470	0.2142
555	0.2835	0.2403	0.2036	0.2416	0.2078	0.2165	0.1871
560	0.2560	0.2148	0.1811	0.2139	0.1835	0.1913	0.1652
565	0.2312	0.1925	0.1622	0.1898	0.1632	0.1697	0.1470
570	0.2084	0.1728	0.1465	0.1678	0.1466	0.1511	0.1321
575	0.1841	0.1534	0.1318	0.1447	0.1309	0.1327	0.1182
580	0.1635	0.1379	0.1209	0.1265	0.1186	0.1190	0.1076
585	0.1441	0.1238	0.1112	0.1096	0.1079	0.1070	0.0986
590	0.1237	0.1084	0.1006	0.0928	0.0968	0.0947	0.0897
595	0.1066	0.0955	0.0915	0.0805	0.0879	0.0850	0.0820
600	0.0918	0.0839	0.0832	0.0706	0.0803	0.0769	0.0754
605	0.0786	0.0732	0.0749	0.0625	0.0733	0.0693	0.0697
610	0.0694	0.0654	0.0686	0.0576	0.0687	0.0645	0.0654
615	0.0624	0.0597	0.0637	0.0539	0.0652	0.0612	0.0623
620	0.0572	0.0554	0.0601	0.0516	0.0626	0.0589	0.0604
625	0.0540	0.0523	0.0577	0.0503	0.0612	0.0574	0.0592
630	0.0512	0.0498	0.0554	0.0491	0.0601	0.0561	0.0580
635	0.0494	0.0483	0.0539	0.0484	0.0590	0.0555	0.0574
640	0.0475	0.0467	0.0526	0.0475	0.0581	0.0547	0.0568
645	0.0456	0.0449	0.0511	0.0467	0.0576	0.0542	0.0560
650	0.0445	0.0441	0.0505	0.0465	0.0576	0.0543	0.0562
655	0.0436	0.0434	0.0498	0.0469	0.0583	0.0546	0.0568
660	0.0429	0.0426	0.0489	0.0476	0.0588	0.0556	0.0577
665	0.0423	0.0422	0.0487	0.0488	0.0602	0.0571	0.0589
670	0.0425	0.0425	0.0490	0.0513	0.0621	0.0592	0.0604
675	0.0433	0.0431	0.0491	0.0540	0.0634	0.0608	0.0614
680	0.0441	0.0442	0.0495	0.0565	0.0647	0.0627	0.0627
685	0.0454	0.0452	0.0503	0.0590	0.0655	0.0647	0.0640
690	0.0469	0.0463	0.0514	0.0617	0.0662	0.0660	0.0644
695	0.0486	0.0477	0.0524	0.0642	0.0667	0.0666	0.0644
700	0.0513	0.0499	0.0536	0.0677	0.0662	0.0671	0.0637
705	0.0524	0.0510	0.0542	0.0686	0.0649	0.0666	0.0626
710	0.0528	0.0515	0.0540	0.0689	0.0645	0.0659	0.0622
715	0.0528	0.0513	0.0539	0.0672	0.0640	0.0655	0.0621
720	0.0520	0.0502	0.0537	0.0659	0.0637	0.0656	0.0627
725	0.0509	0.0498	0.0542	0.0656	0.0653	0.0660	0.0643
730	0.0504	0.0505	0.0554	0.0675	0.0690	0.0697	0.0678
735	0.0509	0.0522	0.0579	0.0706	0.0746	0.0750	0.0729
740	0.0530	0.0548	0.0613	0.0760	0.0840	0.0835	0.0836
745	0.0556	0.0589	0.0668	0.0830	0.0972	0.0944	0.0996
750	0.0576	0.0627	0.0718	0.0879	0.1090	0.1043	0.1142
755	0.0600	0.0671	0.0779	0.0942	0.1241	0.1173	0.1337
760	0.0626	0.0717	0.0832	0.0990	0.1361	0.1267	0.1503
765	0.0662	0.0758	0.0877	0.1021	0.1457	0.1339	0.1629
770	0.0707	0.0795	0.0923	0.1038	0.1519	0.1383	0.1691
775	0.0761	0.0862	0.1004	0.1052	0.1565	0.1412	0.1742
780	0.0840	0.0953	0.1105	0.1087	0.1609	0.1462	0.1809

【0313】

【表 10-5】

表 9 : 40 色の色表の分光反射率

波長 No	29	30	31	32	33	34	35
nm							
380	0.0801	0.0765	0.0827	0.0780	0.0666	0.0633	0.0759
385	0.1014	0.0970	0.1066	0.1035	0.0890	0.0848	0.1013
390	0.1297	0.1275	0.1417	0.1414	0.1226	0.1170	0.1378
395	0.1582	0.1589	0.1810	0.1860	0.1618	0.1530	0.1772
400	0.1849	0.1886	0.2209	0.2354	0.2050	0.1917	0.2181
405	0.2077	0.2140	0.2574	0.2851	0.2481	0.2300	0.2548
410	0.2232	0.2303	0.2801	0.3185	0.2800	0.2589	0.2798
415	0.2346	0.2419	0.2949	0.3387	0.3029	0.2820	0.2973
420	0.2432	0.2515	0.3063	0.3550	0.3205	0.2991	0.3096
425	0.2538	0.2628	0.3188	0.3732	0.3400	0.3154	0.3205
430	0.2674	0.2756	0.3346	0.3942	0.3644	0.3355	0.3312
435	0.2803	0.2882	0.3506	0.4181	0.3912	0.3553	0.3387
440	0.2988	0.3063	0.3737	0.4533	0.4313	0.3842	0.3471
445	0.3190	0.3250	0.3961	0.4835	0.4689	0.4119	0.3520
450	0.3407	0.3464	0.4164	0.5084	0.4971	0.4321	0.3491
455	0.3622	0.3672	0.4319	0.5263	0.5116	0.4384	0.3407
460	0.3888	0.3945	0.4491	0.5440	0.5187	0.4347	0.3271
465	0.4148	0.4217	0.4639	0.5584	0.5190	0.4245	0.3110
470	0.4404	0.4462	0.4761	0.5678	0.5139	0.4090	0.2931
475	0.4630	0.4671	0.4850	0.5702	0.5009	0.3860	0.2708
480	0.4778	0.4793	0.4879	0.5649	0.4824	0.3581	0.2466
485	0.4874	0.4850	0.4875	0.5539	0.4578	0.3245	0.2200
490	0.4904	0.4833	0.4830	0.5344	0.4252	0.2867	0.1909
495	0.4896	0.4769	0.4772	0.5138	0.3952	0.2552	0.1678
500	0.4837	0.4636	0.4674	0.4887	0.3629	0.2247	0.1468
505	0.4730	0.4462	0.4537	0.4624	0.3330	0.2012	0.1316
510	0.4563	0.4231	0.4339	0.4298	0.2993	0.1773	0.1164
515	0.4357	0.3983	0.4113	0.3969	0.2681	0.1563	0.1034
520	0.4112	0.3712	0.3848	0.3627	0.2371	0.1368	0.0922
525	0.3802	0.3389	0.3530	0.3251	0.2057	0.1185	0.0822
530	0.3509	0.3095	0.3244	0.2926	0.1817	0.1061	0.0761
535	0.3245	0.2836	0.2979	0.2645	0.1622	0.0973	0.0725
540	0.2980	0.2582	0.2714	0.2382	0.1448	0.0896	0.0701
545	0.2649	0.2277	0.2409	0.2075	0.1255	0.0807	0.0675
550	0.2308	0.1970	0.2093	0.1771	0.1068	0.0718	0.0649
555	0.2018	0.1717	0.1829	0.1527	0.0917	0.0642	0.0617
560	0.1786	0.1514	0.1614	0.1335	0.0802	0.0577	0.0584
565	0.1596	0.1349	0.1443	0.1178	0.0715	0.0527	0.0562
570	0.1440	0.1218	0.1310	0.1060	0.0653	0.0493	0.0553
575	0.1294	0.1094	0.1186	0.0956	0.0603	0.0469	0.0551
580	0.1187	0.1003	0.1101	0.0887	0.0571	0.0457	0.0560
585	0.1098	0.0930	0.1036	0.0837	0.0549	0.0449	0.0579
590	0.1008	0.0853	0.0967	0.0784	0.0531	0.0443	0.0601
595	0.0931	0.0792	0.0915	0.0741	0.0516	0.0438	0.0619
600	0.0861	0.0739	0.0870	0.0706	0.0499	0.0429	0.0627
605	0.0802	0.0688	0.0821	0.0671	0.0482	0.0421	0.0623
610	0.0763	0.0656	0.0787	0.0644	0.0469	0.0413	0.0610
615	0.0729	0.0629	0.0758	0.0622	0.0463	0.0407	0.0592
620	0.0707	0.0610	0.0736	0.0607	0.0462	0.0410	0.0579
625	0.0694	0.0596	0.0722	0.0597	0.0466	0.0416	0.0575
630	0.0678	0.0583	0.0705	0.0589	0.0474	0.0429	0.0587
635	0.0669	0.0577	0.0696	0.0584	0.0483	0.0451	0.0617
640	0.0664	0.0571	0.0695	0.0580	0.0496	0.0477	0.0660
645	0.0659	0.0566	0.0691	0.0579	0.0509	0.0509	0.0723
650	0.0657	0.0568	0.0692	0.0582	0.0520	0.0532	0.0776
655	0.0665	0.0572	0.0708	0.0594	0.0537	0.0558	0.0850
660	0.0675	0.0579	0.0717	0.0605	0.0549	0.0577	0.0920
665	0.0684	0.0587	0.0725	0.0617	0.0557	0.0588	0.0977
670	0.0701	0.0596	0.0734	0.0622	0.0554	0.0592	0.1021
675	0.0712	0.0600	0.0732	0.0617	0.0545	0.0580	0.1039
680	0.0719	0.0603	0.0721	0.0609	0.0532	0.0557	0.1036
685	0.0723	0.0606	0.0711	0.0595	0.0515	0.0539	0.1020
690	0.0717	0.0597	0.0697	0.0579	0.0502	0.0526	0.1007
695	0.0705	0.0586	0.0678	0.0561	0.0493	0.0517	0.1003
700	0.0693	0.0571	0.0647	0.0528	0.0483	0.0524	0.1010
705	0.0682	0.0560	0.0634	0.0516	0.0483	0.0535	0.1029
710	0.0673	0.0554	0.0623	0.0513	0.0488	0.0559	0.1066
715	0.0675	0.0555	0.0617	0.0519	0.0502	0.0584	0.1100
720	0.0682	0.0566	0.0632	0.0532	0.0520	0.0616	0.1142
725	0.0701	0.0581	0.0652	0.0558	0.0556	0.0647	0.1200
730	0.0755	0.0624	0.0708	0.0613	0.0619	0.0718	0.1287
735	0.0813	0.0676	0.0778	0.0683	0.0687	0.0796	0.1385
740	0.0916	0.0783	0.0904	0.0809	0.0815	0.0918	0.1544
745	0.1077	0.0937	0.1112	0.1032	0.1018	0.1086	0.1737
750	0.1229	0.1083	0.1337	0.1276	0.1231	0.1258	0.1917
755	0.1428	0.1296	0.1688	0.1677	0.1595	0.1541	0.2182
760	0.1604	0.1470	0.2010	0.2098	0.1991	0.1847	0.2448
765	0.1738	0.1623	0.2325	0.2525	0.2450	0.2215	0.2736
770	0.1819	0.1748	0.2566	0.2887	0.2899	0.2588	0.3008
775	0.1920	0.1828	0.2767	0.3246	0.3406	0.3013	0.3324
780	0.2016	0.1888	0.2948	0.3532	0.3883	0.3432	0.3619

【0314】

【表 10-6】

表 9: 40 色の色表の分光反射率

波長 No					
nm	36	37	38	39	40
380	0.0655	0.0883	0.1017	0.0951	0.0846
385	0.0864	0.1136	0.1299	0.1235	0.1041
390	0.1159	0.1513	0.1730	0.1662	0.1292
395	0.1467	0.1931	0.2239	0.2115	0.1533
400	0.1761	0.2356	0.2761	0.2550	0.1731
405	0.2014	0.2691	0.3179	0.2881	0.1842
410	0.2169	0.2863	0.3385	0.3026	0.1871
415	0.2283	0.2962	0.3476	0.3055	0.1866
420	0.2368	0.3010	0.3505	0.3006	0.1845
425	0.2430	0.3023	0.3482	0.2910	0.1819
430	0.2471	0.2982	0.3408	0.2777	0.1785
435	0.2465	0.2902	0.3305	0.2633	0.1734
440	0.2423	0.2788	0.3160	0.2466	0.1676
445	0.2348	0.2670	0.3016	0.2303	0.1620
450	0.2229	0.2517	0.2848	0.2131	0.1551
455	0.2104	0.2366	0.2693	0.1997	0.1486
460	0.1953	0.2205	0.2522	0.1859	0.1415
465	0.1806	0.2069	0.2373	0.1730	0.1352
470	0.1650	0.1935	0.2231	0.1592	0.1286
475	0.1473	0.1773	0.2068	0.1442	0.1213
480	0.1313	0.1615	0.1910	0.1324	0.1144
485	0.1152	0.1461	0.1753	0.1233	0.1084
490	0.0993	0.1302	0.1594	0.1164	0.1029
495	0.0871	0.1182	0.1479	0.1116	0.0987
500	0.0760	0.1082	0.1378	0.1053	0.0940
505	0.0678	0.1001	0.1292	0.0974	0.0892
510	0.0601	0.0910	0.1195	0.0875	0.0837
515	0.0537	0.0821	0.1092	0.0792	0.0781
520	0.0484	0.0731	0.0977	0.0733	0.0728
525	0.0442	0.0648	0.0863	0.0702	0.0683
530	0.0419	0.0601	0.0794	0.0706	0.0657
535	0.0408	0.0576	0.0759	0.0714	0.0643
540	0.0401	0.0568	0.0748	0.0711	0.0635
545	0.0395	0.0573	0.0757	0.0683	0.0631
550	0.0388	0.0586	0.0775	0.0631	0.0629
555	0.0381	0.0589	0.0782	0.0596	0.0626
560	0.0379	0.0585	0.0778	0.0601	0.0630
565	0.0385	0.0589	0.0785	0.0655	0.0658
570	0.0401	0.0620	0.0829	0.0776	0.0728
575	0.0426	0.0691	0.0938	0.1002	0.0878
580	0.0460	0.0801	0.1115	0.1315	0.1114
585	0.0509	0.0962	0.1381	0.1724	0.1458
590	0.0570	0.1184	0.1760	0.2253	0.1953
595	0.0625	0.1410	0.2164	0.2775	0.2481
600	0.0667	0.1626	0.2596	0.3279	0.3037
605	0.0683	0.1802	0.3036	0.3741	0.3618
610	0.0667	0.1881	0.3353	0.4037	0.4096
615	0.0631	0.1882	0.3573	0.4199	0.4523
620	0.0592	0.1841	0.3746	0.4289	0.4941
625	0.0575	0.1819	0.3869	0.4352	0.5256
630	0.0590	0.1861	0.4022	0.4460	0.5528
635	0.0634	0.1983	0.4222	0.4626	0.5733
640	0.0712	0.2186	0.4483	0.4863	0.5900
645	0.0845	0.2501	0.4842	0.5195	0.6042
650	0.0975	0.2783	0.5127	0.5463	0.6142
655	0.1197	0.3226	0.5532	0.5828	0.6279
660	0.1499	0.3744	0.5956	0.6204	0.6381
665	0.1869	0.4285	0.6359	0.6554	0.6472
670	0.2359	0.4890	0.6764	0.6900	0.6584
675	0.2859	0.5402	0.7072	0.7150	0.6680
680	0.3406	0.5876	0.7346	0.7364	0.6760
685	0.3982	0.6307	0.7574	0.7541	0.6835
690	0.4622	0.6700	0.7781	0.7689	0.6934
695	0.5183	0.7012	0.7968	0.7823	0.7040
700	0.6022	0.7456	0.8196	0.8014	0.7219
705	0.6443	0.7645	0.8310	0.8108	0.7305
710	0.6780	0.7785	0.8390	0.8191	0.7382
715	0.7093	0.7909	0.8485	0.8277	0.7484
720	0.7336	0.8015	0.8553	0.8322	0.7557
725	0.7512	0.8078	0.8585	0.8351	0.7609
730	0.7721	0.8149	0.8628	0.8403	0.7672
735	0.7844	0.8219	0.8677	0.8454	0.7714
740	0.7970	0.8311	0.8730	0.8523	0.7773
745	0.8019	0.8319	0.8713	0.8497	0.7778
750	0.8073	0.8348	0.8735	0.8500	0.7798
755	0.8111	0.8378	0.8756	0.8557	0.7795
760	0.8102	0.8368	0.8758	0.8570	0.7784
765	0.8081	0.8349	0.8743	0.8539	0.7730
770	0.8080	0.8353	0.8745	0.8529	0.7668
775	0.8080	0.8337	0.8761	0.8550	0.7627
780	0.8118	0.8390	0.8818	0.8629	0.7634

【0315】

これらのデータを表 1 0 にまとめた。これより、本発明の試料 1 0 1 は両方のインターイメージ効果付与層を有しない比較例 1 0 2, 1 0 3、1 0 4 とくらべて、肌色が高明度から低明度まで彩度差が小さく、また色相変化が小さい。実際に人物を撮影した結果からも肌色の彩度が高く、調子再現に優れている、また肌色の彩度が高いと起こり易い「肌色のなかの赤みのうき」も小さく抑えられており、この点でも優れた肌色再現性を有している。

【 0 3 1 6 】

【表 11】

表 10: 試料の写真特性評価値

試料	101	102	103	104	105	106	107	108	109
	本発明	比較例	比較例	比較例	本発明	比較例	比較例	比較例	本発明
短波緑感性インターイメージ効果 付与層の有無	有り	有り	無し	無し	有り	有り	無し	無し	有り
赤感性インターイメージ効果 付与層の有無	有り	無し	有り	無し	有り	無し	有り	無し	有り
短波青感性インターイメージ効果 付与層の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り
赤感性ハロゲン化銀乳剤層の分光 感度の重心波長	619nm	619nm	619nm	619nm	635nm	635nm	635nm	635nm	619nm
(C^*_{70} / C^*_{50})	0.85	0.68	0.66	0.64	0.82	0.69	0.66	0.65	0.78
(C^*_{20} / C^*_{50})	0.90	0.88	0.67	0.65	0.89	0.88	0.68	0.62	0.90
肌色色相角の標準偏差 σ_h $L^* = 20 \sim 70$	1.5	2.6	3.0	3.4	2.2	2.6	2.8	3.1	1.2
「グレー」画像の $L^* = 20 \sim 70$ の 範囲においての C^* 値の最大値	8.7	9.6	10.0	10.5	8.8	9.3	10.2	10.5	8.6
「肌色の調子再現」の評価値	2.0	1.5	0.5	0.3	1.9	1.4	1.0	0.5	2.0
「肌色の彩度」の評価値	2.0	1.2	0.5	0.0	1.9	1.4	1.0	0.5	2.0
「肌色の赤みの浮き」の評価値	1.9	1.9	2.0	2.0	1.7	1.7	1.7	1.8	1.9
「日陰での青かぶりの程度」の 評価値	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.0	1.2	1.0	2.0
「白色蛍光灯下での緑かぶりの 程度」の評価値	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0
「3波長型蛍光灯下での緑かぶりの 程度」の評価値	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ΔH (40色色票のオリジナルとの 差の平均値)	8.2	8.5	9.7	9.9	10.0	10.0	11.5	12.0	8.0

【0317】

さらに、このサンプルは「日陰での撮影時の青かぶり」「蛍光灯下での撮影時の緑かぶり」も小さいという特徴を有している。実際に色座標内のさまざまな色について色再現性の忠実性を評価した ΔH の値も比較例に比べて小さく、忠実な色再現性能を有している。グレーの再現性についても低明度から高明度にわたって良好なグレーを保ち優れている。

【0318】

赤感性ハロゲン化銀乳剤層の重心波長が長波な試料105については、色再現性の忠実性については試料101に劣るものの、肌色再現性については試料101同様に優れていることがわかる。

【0319】

本発明の短波緑感性インターイメージ効果付与層と赤感性インターイメージ効果付与層に加えて、短波青感性インターイメージ効果付与層を有する試料109についても、本発明の試料101と同様に優れた肌色再現性を忠実な色再現性を兼ね備えた好ましい性能を有していることがわかる。

【0320】

【発明の効果】

上述したように本発明のカラー反転写真感光材料は優れた肌色再現性と忠実な色再現性を兼ね備え、被写体の明暗や露光のバラツキに対する色相変化を小さくでき、各種光源適性および光源の色温度依存性が向上したカラー反転写真感光材料を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 分光感光計装置の模式図。

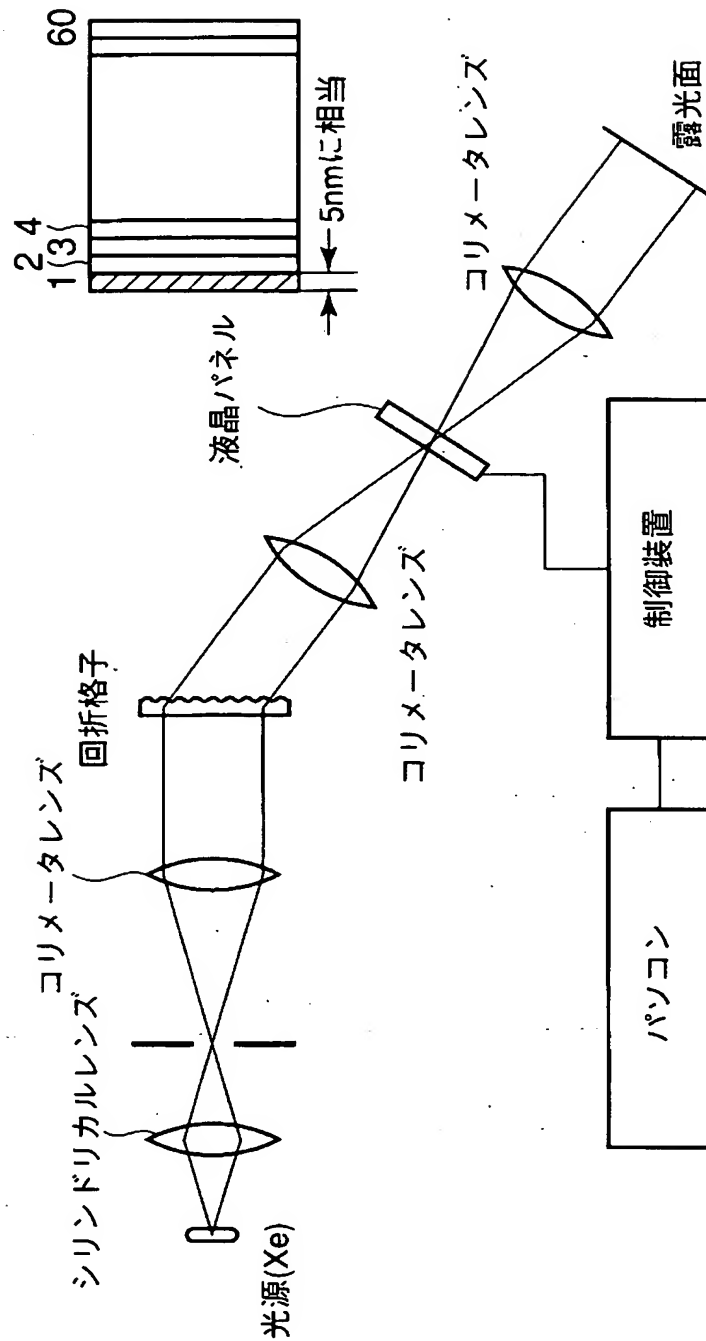
【図2】 本発明の試料101と比較例108の明度 L^* が20～70の範囲における L^* に対する彩度 C^* の変化を示すグラフ。

【図3】 本発明の試料101と比較例108の明度 L^* が20～70の範囲における L^* に対する色相角 H の変化を示すグラフ。

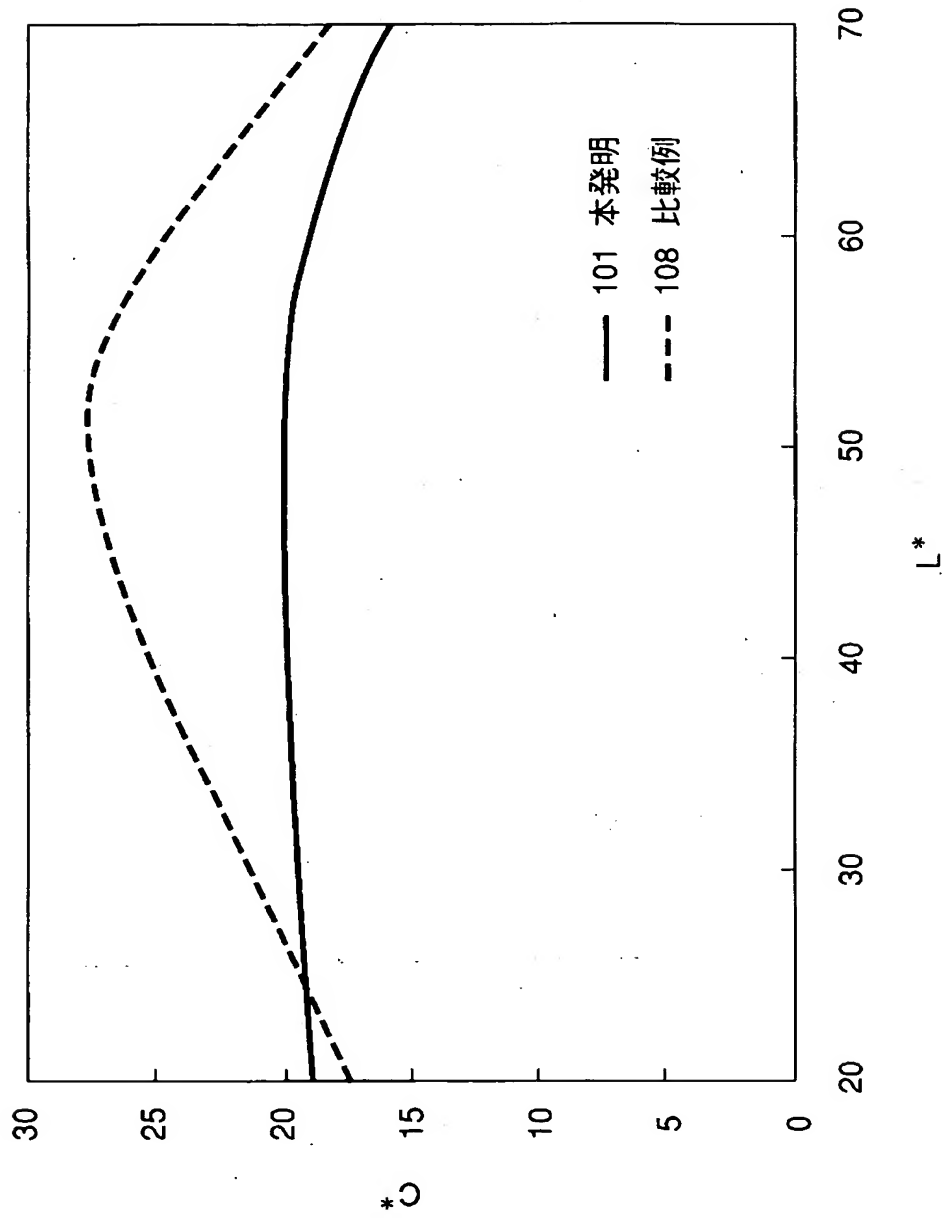
【書類名】

図面

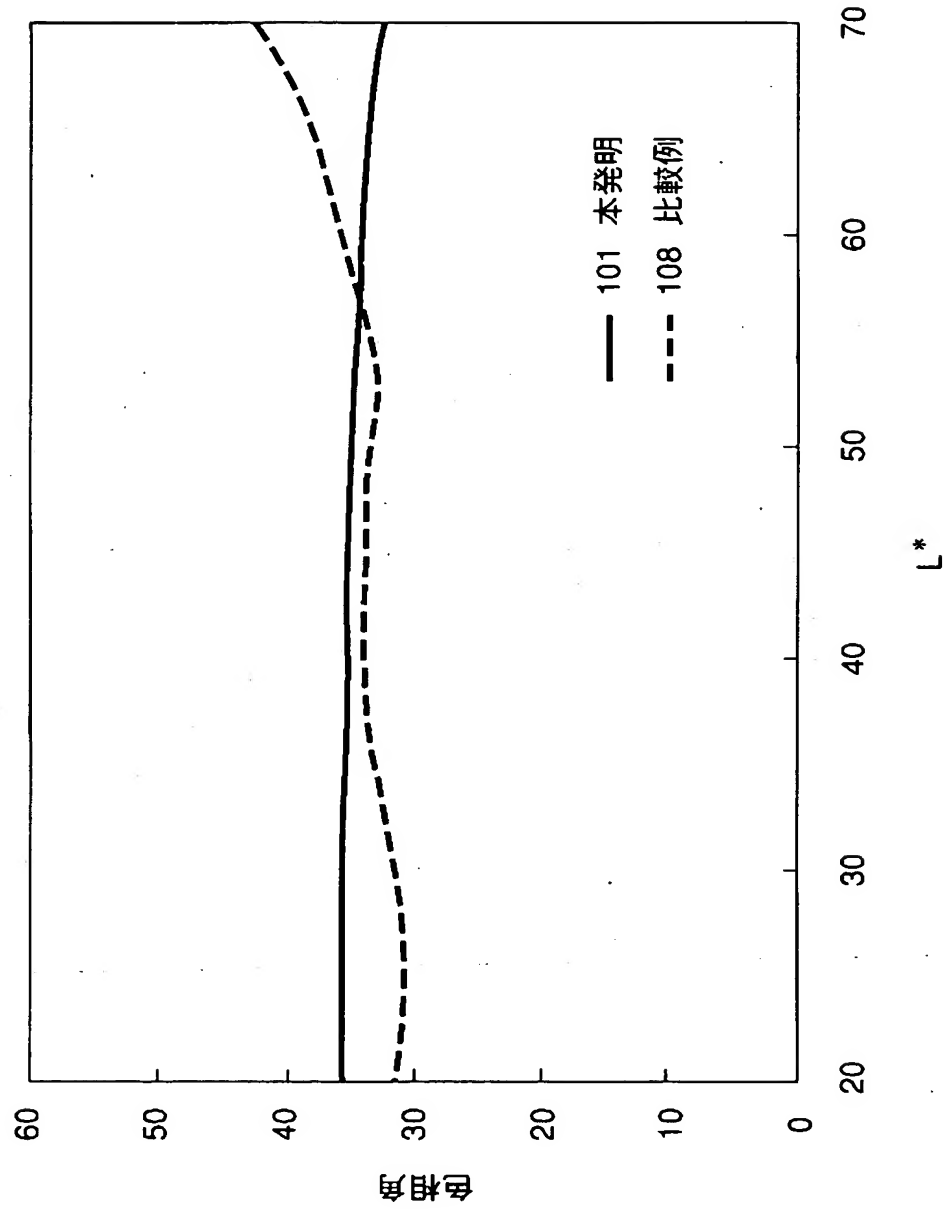
【図1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に優れた肌色再現性と忠実な色再現性を兼ね備え、被写体の明暗や露光のバラツキに対する色相変化が小さいカラー反転写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 下記 (a) および (b) のインターイメージ効果付与層を各々少なくとも 1 層有するハロゲン化銀カラー反転写真感光材料であって、該写真感光材料を下記表 1 の分光反射率分布を有する「肌色」光で露光後、現像処理した場合に該写真感光材料で再現される「肌色」画像において、CIE Lab 表色系で表される明度 $L^* = 70$ における彩度 C^*_{70} と、明度 $L^* = 50$ における彩度 C^*_{50} の比率 (C^*_{70} / C^*_{50}) が 0.7 以上であることを特徴とするハロゲン化銀カラー反転写真感光材料。(a) 分光感度分布の重心波長が 500 nm 以上 560 nm 以下である短波緑感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。(b) 分光感度分布の重心波長が 580 nm 以上 700 nm 以下である赤感性のハロゲン化銀乳剤を含有するインターイメージ効果付与層。

【表 1】

表 1: 肌色の分光反射率分布

波長 (nm)	肌色の分光反射率	波長 (nm)	肌色の分光反射率
400	0. 1687	555	0. 3022
405	0. 1621	560	0. 3041
410	0. 1611	565	0. 3056
415	0. 1577	570	0. 3103
420	0. 1560	575	0. 3095
425	0. 1570	580	0. 3136
430	0. 1605	585	0. 3272
435	0. 1675	590	0. 3450
440	0. 1809	595	0. 3630
445	0. 1937	600	0. 3841
450	0. 2044	605	0. 3970
455	0. 2105	610	0. 4106
460	0. 2184	615	0. 4187
465	0. 2223	620	0. 4273
470	0. 2279	625	0. 4398
475	0. 2337	630	0. 4458
480	0. 2397	635	0. 4548
485	0. 2439	640	0. 4615
490	0. 2490	645	0. 4755
495	0. 2546	650	0. 4796
500	0. 2625	655	0. 4858
505	0. 2685	660	0. 4913
510	0. 2802	665	0. 4988
515	0. 2853	670	0. 5041
520	0. 2893	675	0. 5034
525	0. 2931	680	0. 4991
530	0. 2932	685	0. 5043
535	0. 2967	690	0. 5072
540	0. 2993	695	0. 5163
545	0. 2994	700	0. 5189
550	0. 2999		

【選択図】 なし

特願 2002-299509

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社